



Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques

Frank Tinjod

► To cite this version:

Frank Tinjod. Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2003. Français. NNT : . tel-00003965

HAL Id: tel-00003965

<https://theses.hal.science/tel-00003965>

Submitted on 11 Dec 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée par

Frank TINJOUX dit TINJOD

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I

Discipline : Physique

**Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices,
application aux nanostructures II-VI et
étude de leurs propriétés optiques**

soutenue publiquement le mardi 4 novembre 2003

Composition du jury :

Président : **Philippe LAVALLARD**

Rapporteurs : **Catherine PRIESTER**

Olivier THOMAS

Examineur : **Jacek K. FURDYNA**

Codirecteur de thèse : **Kuntheak KHENG**

Directeur de thèse : **Henri MARIETTE**

«Le Prométhée définitivement déchaîné, auquel la science confère des forces jamais encore connues et l'économie son impulsion effrénée, réclame une éthique qui, par des entraves librement consenties, empêche le pouvoir de l'homme de devenir une malédiction pour lui»

Hans Jonas (1903-1993)

«Cette nouvelle morale du respect de la vie devrait permettre à notre pensée de transcender les raisonnements anthropocentriques où elle se cantonnait jusqu'ici, pour découvrir la profonde unité du monde vivant et la solidarité des choses et des êtres d'un bout à l'autre de la chaîne des organismes. Il faut retrouver ce que l'homme moderne a depuis longtemps perdu, le sens du cosmique»

Théodore Monod (1902-2000)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Commissariat à l'Énergie Atomique de Grenoble, Direction des Sciences de la Matière (DSM), Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC), Service de Physique des Matériaux et des Microstructures (SP2M), au sein de l'équipe mixte CEA-CNRS «*Nanophysique et Semiconducteurs*» dirigée conjointement par LE SI DANG, Laboratoire de Spectrométrie Physique (CNRS) et, successivement, Engin MOLVA, Ronald COX et Jean-Michel GÉRARD, Laboratoire de Physique des Semiconducteurs (CEA). Qu'ils soient remerciés pour leur accueil, leur gentillesse et les moyens mis à ma disposition.

Je tiens à remercier Kuntheak KHENG, CEA-Université Joseph Fourier, pour m'avoir proposé un sujet de thèse aussi passionnant (et le CEA pour en avoir assuré le financement par un Contrat de Formation par la Recherche) ainsi que pour sa gentillesse et son suivi durant ces trois années.

Cette thèse a été dirigée par Henri MARIETTE, CNRS-Laboratoire de Spectrométrie Physique (Spectro), dont j'ai pu, trois ans durant, apprécier l'enthousiasme, le sérieux et le sens de la Physique ; ce travail lui doit beaucoup.

Je remercie profondément Madame Catherine PRIESTER, CNRS-Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN-Villeneuve d'Ascq), et Monsieur Olivier THOMAS, CNRS-Laboratoire Thermodynamique, propriétés Electriques, Contraintes et Structures aux Echelles Nanométriques (TECSEN-Marseille), d'avoir bien voulu être rapporteurs de ce travail de thèse, ainsi que Messieurs Jacek K. FURDYNA, Department of Physics, University of Notre Dame, Indiana (USA) et Philippe LAVALLARD, CNRS-Groupe de Physique des Solides (GPS-Jussieu), pour leur participation à mon jury.

J'exprime mes plus vifs remerciements à mes deux prédécesseurs : Laurent MARSAL et Lucien BESOMBES pour m'avoir initié, respectivement, aux techniques d'épitaxie par jets moléculaires et de spectroscopie optique.

Ma profonde reconnaissance va ensuite envers Sebastian MOEHL pour être parvenu à la résolution individuelle des boîtes quantiques en micro-photoluminescence. Bonne continuation Sebastian !

Un grand merci à Bruno GILLES pour les images en microscopie à force atomique que nous obtînmes ensemble et à Jean-Luc ROUVIÈRE pour son savoir-faire en microscopie électronique en transmission.

Je veux aussi remercier Régis ANDRÉ pour ses talents d'épitaxiste et Joël BLEUSE pour son aide et ses conseils avisés en spectroscopie résolue en temps.

Je tiens ensuite à remercier nos techniciens de haute volée : Marlène FALCO, Yann GENUIST, Eric DELAMADELEINE et Yoann CURE, sans qui rien ou presque de ce travail n'aurait été possible.

J'en profite pour remercier au passage le dénommé 'MURPHY' : «*tout ce qui peut aller mal, ira mal*», sans lequel, entre deux ouvertures de bâti, les aspects plus théoriques de ce travail n'auraient pu être abordés...

Je remercie pour leur disponibilité et leur expertise les permanents de l'équipe mixte : Régis ANDRÉ, Edith BELLET-AMALRIC, Joël BLEUSE, Joël CIBERT, Ronald COX, Yoann CURE, Bruno DAUDIN, Eric DELAMADELEINE, Marlène FALCO, David FERRAND, Yann GENUIST, Jean-Michel GÉRARD, Kuntheak KHENG, LE SI DANG, Henri MARIETTE, Eva MONROY, Jean-Philippe POIZAT, Robert ROMESTAIN, Krishna SAMINADAYAR et Serge TATARENKO.

Je veux enfin remercier mes collègues stagiaires, doctorants et post-docs qui surent faire régner au labo une ambiance si propice au travail (et ce malgré le plan vigipirate, les '35 heures' et la canicule) : Hanns Christoph ADELMANN, Thomas ANDREEV, Andrea BALOCCHI, Julien BARJON, Mikaël BERTOLINI, Lucien BESOMBES, Christophe BOURGOGNON, Hervé BOUKARI, Julien BRAULT, Mickaël BRUN, Sophie CARAYON, Christophe COUTEAU, Fabrice ENJALBERT, Sébastien FOUNTA, Frédéric FOSSARD, Jean-Philippe GARAYT, Romain GIRAUD, Noëlle GOGNEAU, Yuji HORI, Laurent JACQMIN, Sinji KURODA, Nicolas LE THOMAS, Stéphane MARCET, Laurent MARSAL, Esteban MARTINEZ-GUERRERO, David MARTROU, Wiktor MASLANA, Louise MAZZONI, Sebastian MOEHL, Markus MÜLLER, Maxime RICHARD, Ivan-Christophe ROBIN et Julia SIMON.

Ce manuscrit est dédié à mes parents et grands-parents, à Steve, Steffi et à tous ceux qui surent me faire aimer la Physique : mes professeurs de collège, lycée, classes préparatoires, Ecole de Physique, DEA et enfin chercheurs côtoyés ces trois dernières années.

A ma mamy Ada...

Grenoble, 31 octobre 2003

Frank, Anthony TINJOD - DALLA ZUANNA

Table des matières

Introduction	11
Chapitre I : Matériaux Semiconducteurs	13
I.1. Semiconducteurs II-VI	15
I.1.a. Structure cristalline	15
I.1.b. Structure de bande	18
I.1.c. Propriétés optiques	22
I.2. Nanostructures II-VI	24
I.2.a. Structures de basse dimensionnalité	24
• Puits quantique	25
• Fil quantique	26
• Boîte quantique	27
I.2.b. Croissance épitaxiale	30
• Principe	30
• L'épitaxie par jets moléculaires (MBE)	31
• Contrôle de la croissance : oscillations RHEED	33
• Sublimation du ZnTe	35
Conclusion	37
Chapitre II : Mécanismes de relaxation des contraintes hétéroépitaxiales	41
II.1. L'hétéroépitaxie	43
II.1.a. Introduction	43
II.1.b. Considérations d'énergies de surface	45
II.1.c. Considération d'énergie emmagasinée en volume	47
• Énergie totale d'un film 2D-cohérent	52
II.2. Relaxation à l'interface : état de l'art sur la relaxation plastique des contraintes	54
II.2.a. Les pionniers : Frank et van der Merwe	54
II.2.b. Les mécanismes de la relaxation plastique	55
II.2.c. Modèle de Jesser et Matthews (approche par les forces)	58
II.2.d. Modèle de Matthews-Blakeslee	62
II.2.e. Modèle de Matthews (approche énergétique)	65
II.3. Relaxation en surface : état de l'art sur la relaxation élastique des contraintes	71
II.3.a. Principe de la relaxation SK	71
II.3.b. Observation de la transition SK	72
II.3.c. Interprétation en terme d'instabilité ATG	73
II.3.d. Origine de la transition SK	74
II.3.e. Modèle de Tersoff	75
II.4. Synthèse des modèles de relaxation des contraintes hétéroépitaxiales à l'équilibre	80
II.4.a. Modélisation unifiée des modes de croissance	80
II.4.b. La transition élastique (SK)	81
• Épaisseur critique élastique h_c^{SK}	81
• Proportion α d'énergie élastique relaxée	81

• Augmentation $\Delta\gamma$ de l'énergie de surface	83
II.4.c. La transition plastique (MD)	87
• Épaisseur critique plastique h_c^{MD}	87
• Proportion d_0/d du désaccord accommodé	87
• Énergie E_{c-MD} pour former les premières dislocations	88
II.4.d. Critère de minimisation de l'énergie	89
• Minimisation de l'énergie des modes relaxés plastiquement	89
• Minimisation de l'énergie totale	91
• Transition SK d'InAs/GaAs-(001)	92
• Transition plastique du CdTe/ZnTe-(001)	93
II.4.e. Critère η de relaxation	94
• Transition plastique du CdSe/ZnSe-(001)	95
• Diagramme de phase des modes de croissance	95
• Bilan	97
Chapitre III. Croissance de puits et boîtes quantiques II-VI	103
III.1. Croissance du CdTe sur ZnTe	105
III.1.a. Croissance du ZnTe	105
• Substrat	105
• Couche tampon	105
• Oscillations RHEED	106
III.1.b. Étude expérimentale MBE de la relaxation du CdTe/ZnTe	107
• Relaxation du paramètre de maille	107
• Variation des conditions de croissance MBE	109
III.1.c. Étude expérimentale ALE de la relaxation du CdTe/ZnTe	114
• Principe de l'ALE	114
• Relaxation du CdTe/ZnTe en ALE	115
III.1.d. Induction de la transition SK sous élément VI	116
• État de l'art	116
• Traitement Te amorphe	117
• Modélisation	119
III.1.e. Étude AFM sous ultra-vide	121
• Motivation	121
• Mode opératoire	121
• Boîtes SK-induites CdTe/ZnTe	122
III.2. Incorporation de magnésium dans les barrières	131
III.2.o. Motivation	131
III.2.a. Alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$	133
• Bande interdite	134
• Paramètre de maille	134
• Croissance	135
III.2.b. Relaxation plastique du CdTe/ $Zn_{1-x}Mg_xTe$	136
• Épaisseur critique	136
• Relaxation du paramètre de maille	α^{-1} 137
III.2.c. Relaxation SK induite sous Te amorphe	138
• Sur ZnMgTe 20%	138
• Sur ZnMgTe 30%	139

III.2.d. Étude UHV-AFM du CdTe/ZnMgTe	140
• Morphologie 3D	141
• Morphologie 2D	142
• Étude statistique	144
III.3. Discussion & Généralisation	147
III.3.a. Étude TEM-RHEED	147
III.3.b. Les transitions SK	149
Chapitre IV : Propriétés optiques des puits et boîtes quantiques CdTe/ZnMgTe	157
IV.1. Propriétés optiques des boîtes CdTe/ZnTe induites après Te amorphe	159
IV.1.a. Caractéristiques optiques à basse température	159
• CdTe épitaxié par MBE sur ZnTe	159
• CdTe épitaxié par ALE sur ZnTe	161
IV.1.b. Étude en température des boîtes CdTe/ZnTe	163
• Excitation continue	163
• Temps de déclin	164
IV.2. Influence du magnésium sur les propriétés optiques en température des puits quantiques fins CdTe dans Zn_{1-x}Mg_xTe	167
IV.2.a. Propriétés optiques à basse température	167
• Évolution de l'énergie d'émission avec le Mg (' <i>blueshift</i> ')	167
• Localisation à basse température par le désordre d'alliage	168
IV.2.b. Effets du magnésium sur la tenue en température des puits	170
• Intensité intégrée en fonction de la température	170
• Temps de déclin en fonction de la température	173
IV.3. Boîtes quantiques CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe induites grâce au Te amorphe	176
IV.3.a. Propriétés optiques à basse température	176
• Évolution de l'énergie d'émission (' <i>redshift</i> ')	176
• Boîtes CdTe/ZnMgTe induites grâce au tellure amorphe	177
IV.3.b. Etude en température	178
• Temps de déclin	178
• Transfert entre boîtes	180
Conclusion	183
Chapitre V. Perspectives	187
V.1. CdTe/ZnTe-(111)_{Te}	189
V.2. Projet '<i>photon-rouge</i>'	191
V.2.a. Microcavités ' <i>photon-rouge</i> '	191
V.2.b. Croissance des microcavités monolithiques II-VI	192
Conclusion Générale	197
Publications	199
Echantillons	203

A Annexe MBE	207
• Techniques du vide	208
• Sublimation sous vide	209
• Charges	211
• Creusets	219
• Mo-blocks	220
• Substrats	221
B Annexe Elasticité	223
• Loi de Hooke	224
• Notation de Voigt	224
• Constantes élastiques de quelques métaux cubiques	228
• Contraintes uniaxiale & biaxiale	229
• Équation de Stoney	230
• Constantes élastiques des semiconducteurs cubiques	231
• Réponse élastique des semiconducteurs cubiques	233
• Relations de Born et de Keating	235
• Quelques systèmes semiconducteurs désaccordés	237
• Modèle empirique de relaxation des contraintes de People et Bean	238
C Annexe Diffraction	241
• Loi des Bragg	242
• Diffraction des rayons X (volume)	243
- Maille diamant	243
- Maille blende	244
• Diffraction RHEED (surface)	245
- Construction d'Ewald	246
- Reconstructions	247
- Ponctuation du RHEED	248
D Annexe AFM	251
• Principe (et difficultés techniques) de la microscopie à balayage	252
• Principe, avantages et limitations de la microscopie à effet tunnel	253
• Principe, souplesse d'utilisation et limitations de l'AFM	254
- Mode contact	255
- Mode non-contact	255
- Mode ' <i>tapping</i> '	256
- Limitations de l'AFM	256
E Annexe LASER	259
• Laser	260
• Laser Argon en mode continu	261
• Laser Titane-Saphir en mode impulsif doublé	262
Glossaire et définitions	263
• Glossaire	263
• Symboles et définitions	264

Introduction

Les boîtes quantiques, '*quantum dots*', font l'objet de très nombreuses études depuis une dizaine d'années. Il s'agit d'inclusions semiconductrices cohérentes de taille nanométrique dans lesquelles les électrons sont confinés suivant les trois directions de l'espace. Du fait de la réduction des dimensions, les niveaux électroniques présentent un spectre discret similaire à celui des atomes, d'où le nom d'atomes artificiels parfois donné à ces boîtes.

Les toutes premières boîtes quantiques furent, dans les années 1930, des inclusions semiconductrices d'une dizaine de nanomètre de diamètre (nanocristaux) dans une matrice vitreuse (cf. Fig. 1.a). Elles furent longtemps utilisées comme filtres optiques et leur confinement quantique n'a pu être mis en évidence que beaucoup plus tard. Le fait qu'elles soient dans une matrice amorphe empêche toutefois leur intégration dans des composants opto ou microélectroniques.

Avec l'avènement, fin des années 60, de l'épitaxie par jets moléculaires il est devenu possible de réaliser des empilements cohérents de couches semiconductrices. Les puits quantiques furent les premiers systèmes monolithiques de dimensionnalité réduite. Ils consistent en un plan ultra-mince d'un semi-conducteur de petite bande interdite inséré entre des barrières de bande interdite plus grande (cf. Fig. 1.b). Les électrons confinés dans le puits sont alors quantifiés suivant l'axe de croissance mais ont encore deux degrés de liberté dans le plan. L'idée vint alors, fin des années 80 –grâce au développement des techniques lithographiques–, de graver des piliers de quelques dizaines de nm de diamètre dans ces puits afin d'en faire des boîtes (cf. Fig. 1.b). Il s'est toutefois avéré que les défauts cristallins induits par la gravure nuisaient gravement aux propriétés optiques de ces boîtes.

Dans le même temps, il a enfin été observé que sous certaines conditions de croissance, des couches ultra-minces initialement planes (destinées à constituer de futurs puits) formaient 'spontanément' des îlots au delà d'une certaine épaisseur (cf. Fig. 1.c). Ces îlots, une fois encapsulés, constituent des boîtes quantiques présentant cette fois-ci des propriétés optiques intéressantes.

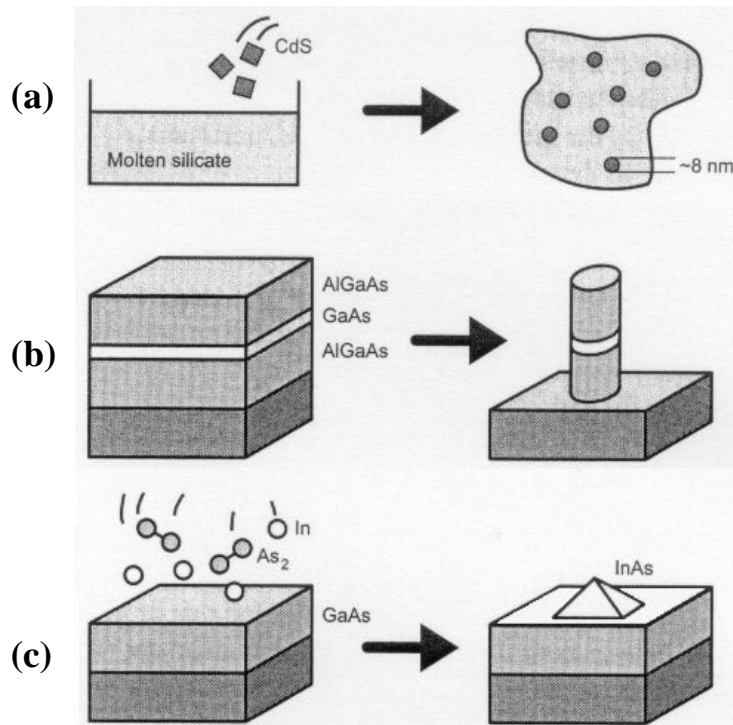


Fig. 1. Approches adoptées pour fabriquer des boîtes quantiques (d'après D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, «*Quantum dot heterostructures*», Wiley, 1999).

C'est de ces dernières boîtes, qualifiées d'auto-assemblées, que traite ce travail. Nous nous sommes en particulier attachés à comprendre les conditions qui contrôlent l'apparition de cette transition morphologique, tant du point de vue des matériaux que des conditions de croissance. L'étude expérimentale de la croissance des boîtes auto-assemblées a surtout été étudiée sur le système fortement désaccordé en paramètre de maille InAs sur GaAs, système pour lequel le mécanisme de croissance en îlots est 'spontané' (cf. Fig. 1.c). Mais il s'avère que tous les semiconducteurs ne transitent pas aussi facilement et c'est en particulier le cas des systèmes II-VI tels CdTe sur ZnTe et CdSe sur ZnSe (et ce malgré un désaccord des mailles cristallines aussi grand que pour InAs sur GaAs). Nous avons donc cherché à comprendre l'origine de cette différence de comportement, et à voir comment nous pouvions remédier à cette difficulté en mettant en évidence l'influence d'autres paramètres que le désaccord de maille. Ceci nous a permis d'induire et de contrôler la formation d'îlots CdTe/Zn(Mg)Te. L'incorporation de magnésium dans les barrières nous a en particulier permis d'améliorer les propriétés optiques de ces boîtes.

Ce mémoire est donc organisé de la façon suivante :

Au premier chapitre nous rappelons les propriétés structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs en général et des II-VI en particulier. Ces propriétés sont présentées à la fois pour les différents matériaux massifs, et pour les hétérostructures de basse dimensionnalité (puits et boîtes quantiques). Nous abordons ensuite brièvement la technique mise en œuvre pour les élaborer, à savoir l'épitaxie par jets moléculaires.

Au chapitre suivant nous traitons du problème de la relaxation des contraintes qui se pose inévitablement lorsque l'on fait croître un matériau sur un autre de paramètre de maille différent. Nous rappelons quels sont les deux principaux mécanismes de relaxation de ces contraintes (élastique et plastique). Nous montrons alors comment la synthèse de ces deux approches permet de dégager les paramètres clefs qui permettent de prévoir lequel de ces deux mécanismes sera dominant. Nous avons en particulier montré l'importance non seulement du désaccord de maille mais aussi des énergies de surface.

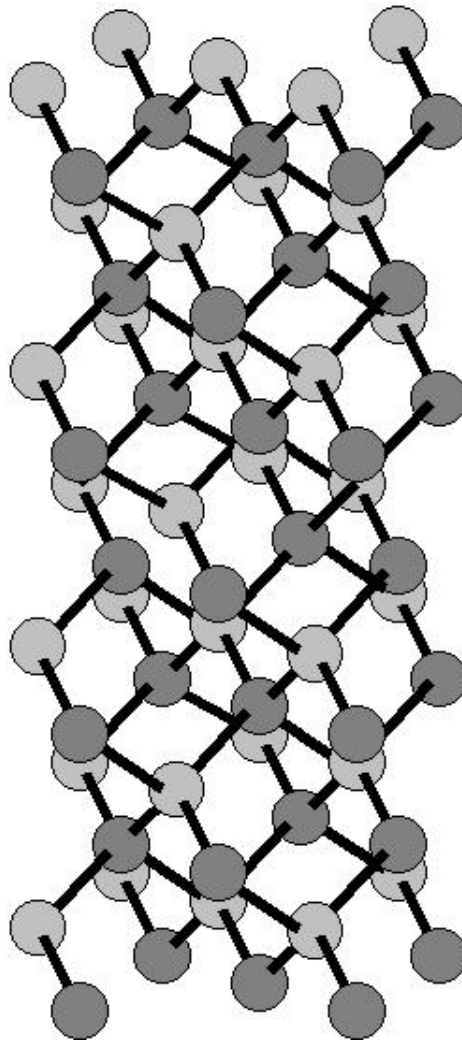
Ceci est mis en pratique sur nos matériaux II-VI au troisième chapitre. Nous montrons en particulier comment la formation des îlots a pu être induite en épitaxie par jets moléculaires grâce à un traitement de surface sous tellure. Ce dernier nous a permis d'obtenir non seulement des îlots CdTe sur ZnTe mais aussi sur des alliages ZnMgTe moins désaccordés en paramètre de maille. Ces îlots de CdTe/Zn(Mg)Te font l'objet d'une étude systématique à la fois en diffraction d'électrons en incidence rasante et en microscopie à force atomique sous ultra-vide.

Au chapitre IV nous étudions les propriétés optiques de ces boîtes. Par des mesures de photoluminescence résolues en temps et en fonction de la température nous montrons comment l'incorporation de magnésium dans les barrières a permis d'améliorer les propriétés radiatives des boîtes CdTe.

Nous évoquons enfin brièvement, au dernier chapitre, les perspectives qu'ouvrent ce travail (formation spontanée de boîtes sur l'orientation (111), intégration des boîtes dans un micropilier pour l'émission de photons uniques), avant de conclure.

Chapitre I

Matériaux semiconducteurs



Maille cristalline blende ('cubique')

Chapitre I. Matériaux semiconducteurs

«C'est avec des images, des mots et des idées, et non des nombres, des symboles et des formules, que commence et s'achève toute démarche scientifique» Jean-Marc Lévy-Leblond

Nous allons, dans ce chapitre, présenter les matériaux semiconducteurs II-VI : leurs propriétés tant structurales, qu'électroniques et, bien sûr, optiques. Nous montrerons ensuite les spécificités des nanostructures semiconductrices, puits et boîtes quantiques, ainsi que l'intérêt de les réaliser avec des II-VI. Nous présenterons enfin brièvement le bâti de croissance ayant servi à la réalisation des échantillons.

I.1. Semiconducteurs II-VI

I.1.a. Structure cristalline

La famille des semiconducteurs* est très vaste puisqu'elle va des éléments IV (Si, Ge), aux composés III-V (AlAs, GaAs, InAs, AlSb, AlN...), II-VI (ZnTe, CdTe, ZnSe, CdSe, ZnS, ZnO...), I-VII (CuCl) et même II-IV-V₂ (tel ZnSiP₂) ou encore I-III-VI₂ (tel AgGaS₂) cf. Tableau I.1.

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li ^{Z=3}	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵

Tableau I.1. Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments II et VI).

Les II-VI sur lesquels porte cette étude sont ceux de la famille des *tellurures* : à savoir de zinc (ZnTe), cadmium (CdTe) et magnésium (MgTe). Ces atomes ne possèdent que II électrons de valence sur leur dernière orbitale *s* contre VI sur les orbitales *s* et *p* du tellure (Te de structure électronique [Kr]4*d*¹⁰ 5*s*² *p*⁴). La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation *sp*³ des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une part ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre le tellure Te, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation) [Phil-70]. La liaison II-VI est donc iono-covalente au contraire de la IV-IV (Si, Ge) qui, elle, est purement covalente. C'est cette ionicité qui va conférer aux II-VI leurs propriétés remarquables ...les bonnes (forte bande interdite, fortes interactions coulombiennes) comme les moins bonnes (faible rigidité cf. annexe élasticité). Le caractère covalent, donc directionnel, de la liaison II-VI impose, lui, à chaque anion d'être au centre d'un tétraèdre formé par les cations (cf. molécule de méthane, CH₄) et réciproquement. La structure cristalline de compacité maximale qui en résulte (34%) est soit cubique (on parlera de la maille blende dite aussi sphalérite), soit hexagonale (maille wurtzite) cf. Fig. I.1.

* et non *semi*-conducteurs car ce sont de parfaits isolants à basse température et de très mauvais conducteurs à 300 K (avec, en l'absence de dopage, seulement 10¹⁰ électrons par cm³ dans la bande de conduction contre 10²³ pour un métal).

N.B. Le dernier isolant en passe d'accéder au statut de semiconducteur est le ZnO.

Ces deux mailles ne diffèrent l'une de l'autre, malgré les apparences, que par une rotation de 60° d'un tétraèdre sur deux autour de la liaison II-VI (l'équivalent de l'isométrie de conformation de l'éthane C_2H_6 : 'décalée' pour la blende et 'éclipsée' pour la wurtzite).

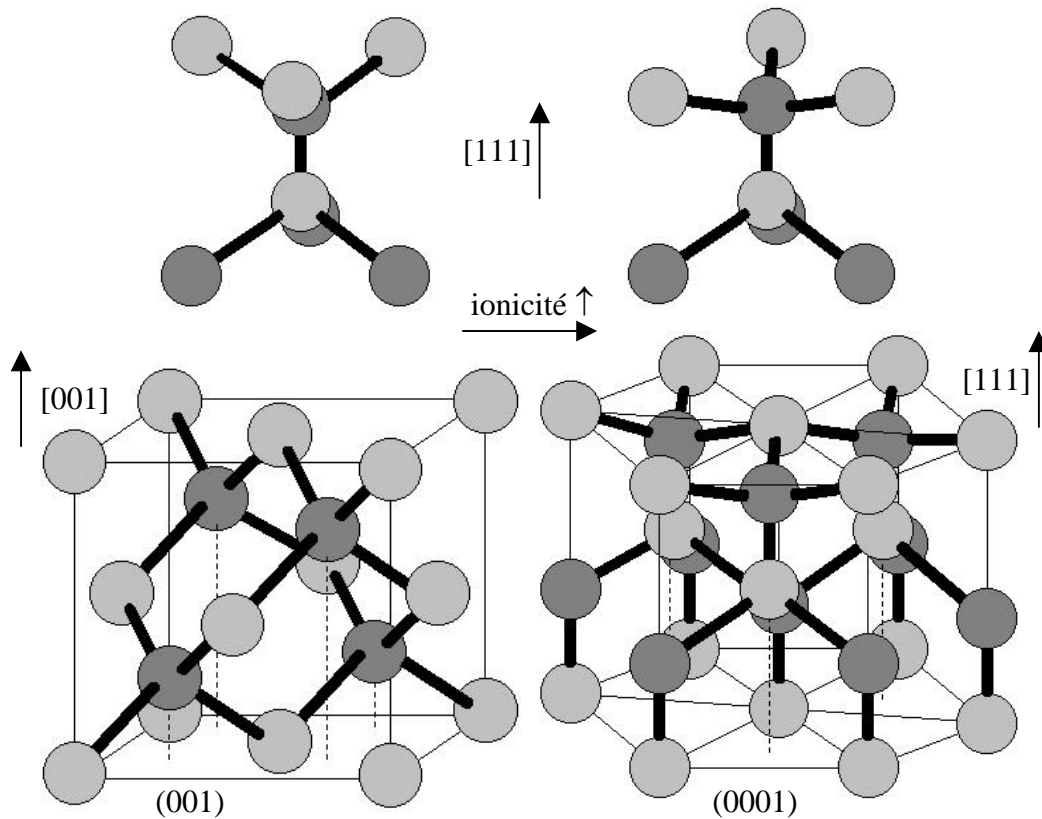


Fig. I.1. Mailles blende, à gauche et wurtzite, à droite.

Le ZnTe et le CdTe cristallisent en maille blende, le MgTe en maille wurtzite (de même que CdSe par exemple). Le magnésium s'incorpore heureusement dans le CdTe et le ZnTe sans changer la structure cristalline (idem pour le CdSe qui 'pousse' sur ZnSe en répliquant la maille blende). On voit Fig. I.1. que la maille blende revient à une cubique face centrée dans laquelle les sites tétraédriques non contigus sont tous occupés, soit une multiplicité de 8 atomes par maille (dont autant de cations que d'anions). Le rôle des deux ions étant symétrique, la maille blende se décompose donc en deux sous-réseaux cubiques faces centrées imbriqués, décalés d'un quart de la grande diagonale du cube, l'un étant occupé par l'anion (Te), l'autre par le cation (Zn, Cd ou Mg) cf. Fig. I.2. L'arête du cube, notée a , est le *paramètre de maille* du matériau (N.B. une convention différente a été prise dans le cas de la maille hexagonale : $a_{\text{hexag.}} \approx a/\sqrt{2}$). Le tableau I.2. récapitule les valeurs de a dont nous aurons besoin :

	a (Å)
CdTe	6,4810
ZnTe	6,1037
MgTe	6,42 [Hart-96]

Tableau I.2. Paramètre de maille cubique à 300 K [Land-82].

Pour l'anecdote c'est le minéral de sulfure de zinc (ZnS) –dont est extrait le zinc et dans une moindre mesure le cadmium (qui en est un sous produit)– qui a donné les noms de 'blende' et 'wurtzite' (ses variétés allotropiques).

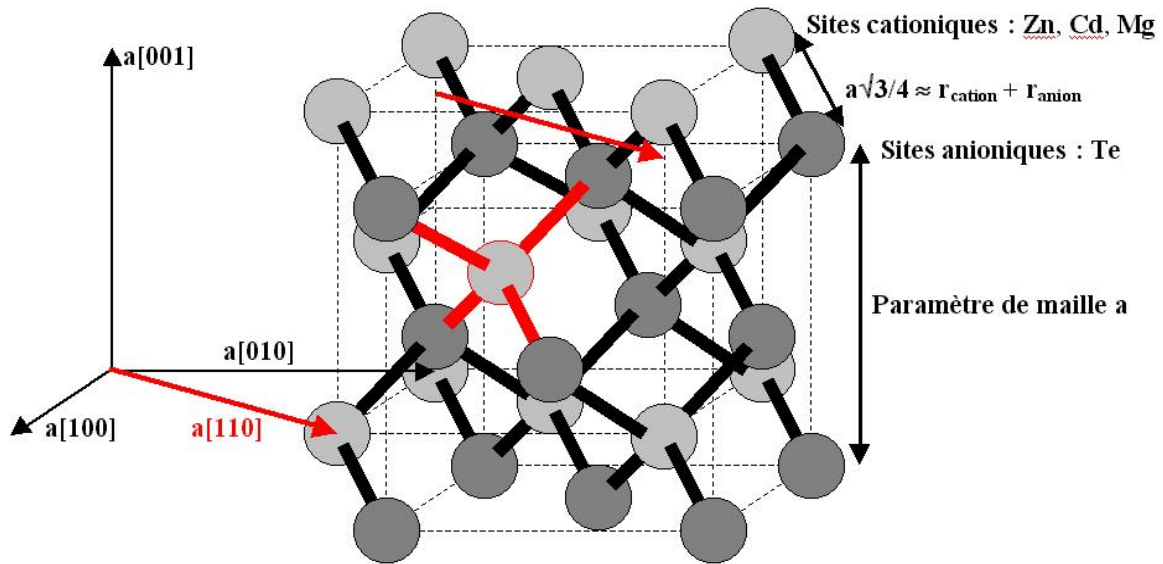


Fig. I.2. Maille blende.

C'est l'orientation (001) qui a été considérée durant toute notre étude. Sous cette orientation la structure blende apparaît comme un empilement de bicouches anion-cation (cf. Fig. I.3) ; la périodicité entre bicouches vaut la moitié du paramètre de maille soit une *monocouche moléculaire* abrégée MC dans tout ce qui suit.

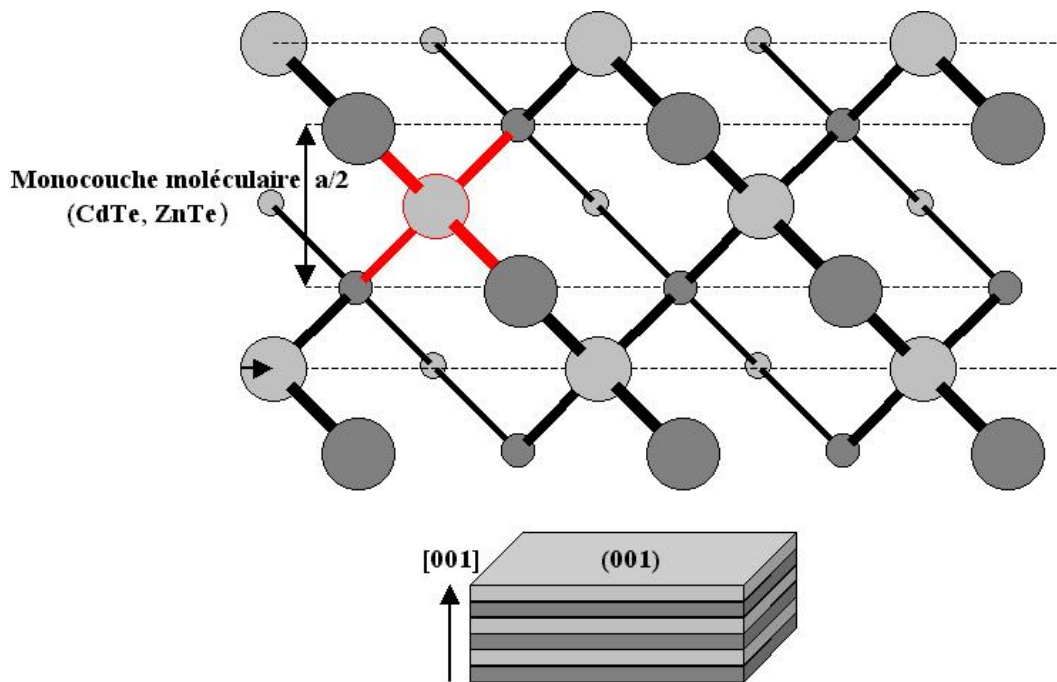


Fig. I.3. Maille blende pour une surface orientée (001).

Pour en conclure sur la structure blende, elle est invariante par 24 opérations de symétrie (d'où au plus 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée), soit deux fois moins que pour l'holoèdre cubique (à cause de l'absence de centre de symétrie). Sa notation internationale d'Herman-Mauguin est $-4\ 3\ m$: -4 pour ses invariances par rotation de $2\pi/4$ suivie d'une inversion ($\times 3$ axes $\langle 001 \rangle$), 3 pour celles par rotation de $2\pi/3$ ($\times 4$ axes $\langle 111 \rangle$) et m pour celles par réflexion ($\times 6$ plans $\{110\}$). Sa notation de Schönflies est T_d pour 'Tétraèdre' ; ce groupe de symétrie présente 5 'solutions' distinctes notées Γ_1 à Γ_5 [Kost-69].

I.1.b. Structure de bande

«molécule = solide = cristal
gaz = liquide = amorphe»

Erwin Schrödinger (1887-1961)

Le cristal n'est rien d'autre qu'une gigantesque molécule. Considérons d'abord deux atomes, identiques pour simplifier, possédant chacun 4 électrons de valence, tel l'atome de silicium ($[\text{Ne}]3s^2p^2$). Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence (liaison covalente), lève la dégénérescence en énergie des orbitales s et p en orbitales liantes (abaissées) et antiliantes (rehaussées) cf. Fig. I.4 dans le cas d'un isolant.

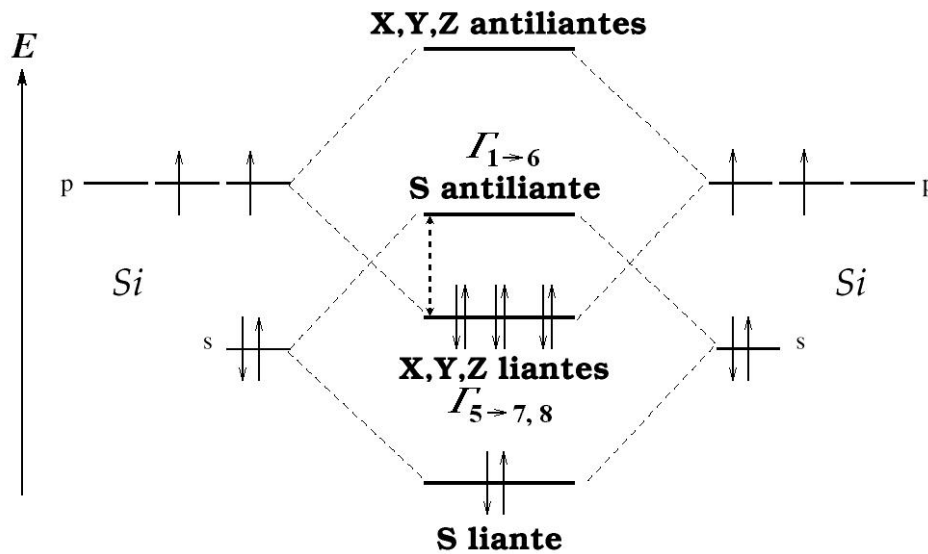


Fig. I.4. Dédoublment et peuplement électronique des niveaux d'énergie entre 2 atomes couplés (au centre). Les orbitales sont saturées : cas isolant.

Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé : orbitales $p_{X,Y,Z}$ liantes (de symétrie Γ_5), et du premier niveau vide : orbitale s antiliante (de symétrie Γ_1 plus élevée avec toutes celles du groupe T_d). Entre ces deux niveaux se trouve un trou en énergie ('gap'). Du couplage maintenant entre *tous* les atomes du cristal naissent les bandes d'énergie élargissant les précédents niveaux : les orbitales liantes forment la *bande de valence* et les antiliantes celle de *conduction* avec, les séparant, la *bande d'énergie interdite* ('bandgap') cf. Fig. I.5. La prise en compte du spin amène lui à considérer le groupe 'double T_d ' [Kost-69] ce qui transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Du fait enfin du couplage spin-orbite, les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (d'autant plus grande que l'on descend dans le tableau périodique ; elle avoisine 1 eV pour le CdTe cf. Fig. I.5).

Ce sont au final les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. La bande de conduction, Γ_6 , s'approche paraboliquement, au voisinage du centre de zone $\Gamma(k=0)$, par :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

où \hbar est la constante de Planck réduite ($h/2\pi$) et m_e^* est la masse effective quasi-isotrope de l'électron dans la bande de conduction. Dans le CdTe et le ZnTe, elle vaut 10% environ de

celle m_e de l'électron libre (électron ne voyant pas de réseau cristallin) cf. Tableau I.3.

Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose en réalité de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La courbure de ces bandes étant négative, on introduit le concept de trou ('hole') : quasi-particule de charge positive correspondant à une lacune électronique se déplaçant dans la bande de valence peuplée par quelques ' $10^{23} - 1$ ' électrons ; l'électron lacunaire étant lui dans la bande de conduction. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh , 'light-holes'), l'autre est celle des trous lourds (hh , 'heavy-holes') cf. Fig. I.5 et Tableau I.3 (leurs masses effectives ne sont notablement plus isotropes : on distingue celle suivant l'axe [001] –pertinente pour calculer les niveaux d'énergie des puits quantiques orientés suivant cette direction– de celle dans le plan (001) –pertinente elle en terme de déplacement des porteurs dans le plan du puits–).

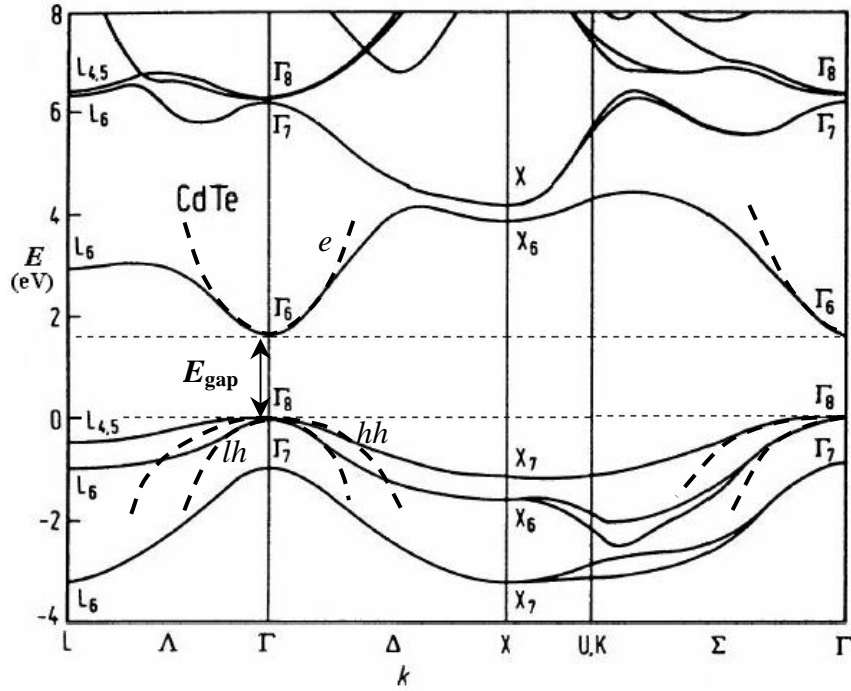


Fig. I.5. Structure de bande électronique du CdTe dont la bande interdite est reportée en pointillés ; $E_{\text{gap}} \approx 1,6$ eV à 4 K. Le maximum de la bande de valence et le minimum de celle de conduction sont en centre Γ de zone de Brillouin d'où une absorption et une émission de lumière très efficaces ('gap direct' tout comme le ZnTe).

Comme nous le verrons chapitre III, les contraintes lèvent la dégénérescence entre trous lourds et trous légers ; dans le cas d'une couche en compression (notre cas ultérieurement) ce sont les trous lourds qui sont favorisés d'où l'abstraction dans ce qui suit des trous légers.

	CdTe	ZnTe
E_{gap} (eV)	1,606	2,391
m_e^* (m_e)	0,096	0,116
$m_{hh-[001]}^*$	0,556	0,398
$m_{hh-(001)}^*$	0,159	0,206
ϵ_r	10,6	9,7

Tableau I.3. Bande interdite à 4 K (directes), masses effectives de l'électron et du trou lourd et constante diélectrique ($n \approx \sqrt{\epsilon_r}$) [Land-82].

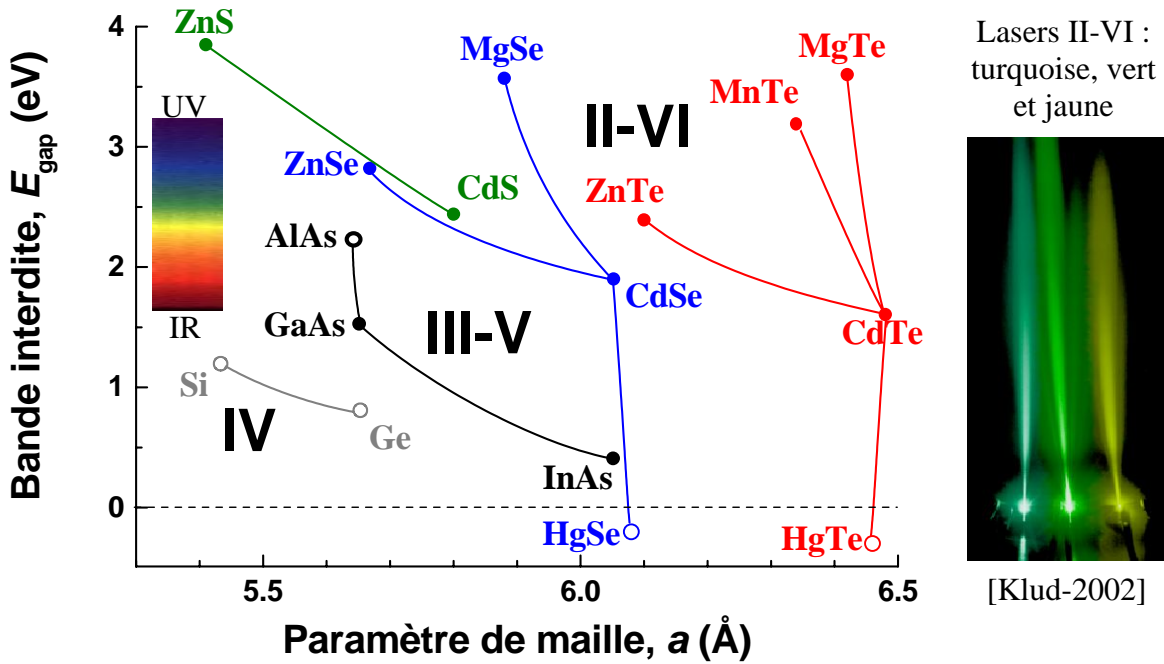


Fig. I.6. Énergie de bande interdite à 4 K en fonction du paramètre de maille cubique (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux).

La Fig. I.6. reporte les énergies de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques uns des systèmes cubiques des trois grandes familles de semi-conducteurs : IV, III-V et II-VI. On constate qu'à mesure que l'ionicté augmente, les gaps croissent eux aussi. Les II-VI luminescent tous dans le visible (à l'exception des semi-métaux HgSe et HgTe et ce à cause de l'atome lourd de mercure, $Z = 80$) : de l'*ultraviolet* avec MgTe (au sujet duquel plane une petite incertitude sur le gap : entre 3,3 eV [Liu-02] et 3,6 eV [Hart-96]) jusqu'au *rouge* avec CdTe voire l'*infrarouge* grâce à l'incorporation de mercure (en se servant du fait que CdTe et HgTe aient quasiment le même paramètre de maille, respectivement 6,4810 Å et 6,4611 Å). C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellurures ont trouvé leur principale application (...militaire). Quant au visible, les récentes diodes électroluminescentes ('LED') vertes à base de ZnTe [Chan-01] et diodes lasers jaune-vertes à base de ZnSe [Klud-02] sont en passe de conquérir un marché encore vierge puisqu'au contraire du rouge et du bleu il n'existe pas encore de diodes lasers commercialisées dans la gamme des 550~590 nm. Autant pour la réalisation de ces dispositifs à base de puits quantiques on cherche à accorder les paramètres de maille des couches successives, afin de limiter les contraintes donc les défauts, autant pour induire la formation des boîtes quantiques on compte sur la brusque relaxation des contraintes pour spontanément provoquer la transition d'une couche plane en des îlots auto-assemblés de taille nanométrique. C'est ainsi que les couples de binaires fortement désaccordés en maille sont de très bon candidats pour former des boîtes cf. Tableau I.4.

$a_{\text{petit gap}} - a_{\text{grand gap}} = \Delta a \text{ (pm)}$		
CdTe	ZnTe	+37,7
CdSe	ZnSe	+38,4
CdS	ZnS	+41,5
InAs	GaAs	+40,5
Ge	Si	+22,7

Tableau I.4. Différence de maille entre couples de petit-grand gap.

La bande interdite résultant du couplage des atomes du cristal, de même que les petits gaps sont ceux qui ont une grande maille (cf. Tableau I.4, hormis pour MgTe et MgSe à cause de l'atome léger de magnésium, $Z = 12$), lorsque le cristal se dilate sous l'effet de la température (soit typiquement sur la gamme 4-300 K), le couplage diminue un peu et donc le gap aussi. Cette diminution, tracée Fig. I.7 pour CdTe et ZnTe, suit la relation suivante (avec un paramètre empirique de plus que dans la classique relation de Varshni) [Päss-99] :

$$E_{\text{gap}}(T) = E_{\text{gap}}(0 \text{ K}) - \frac{S\Theta_{\text{ph.}}}{2} \left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta_{\text{ph.}}} \right)^p} - 1 \right]$$

	S (meV/K)	$\Theta_{\text{ph.}}$ (K)	p
CdTe	0,310	108	1,97
ZnTe	0,454	145	2,71

Tableau I.5. Paramètres de variation du gap : entropie S , température de phonons $\Theta_{\text{ph.}}$ et paramètre p relié à la dispersion des phonons [Päss-99].

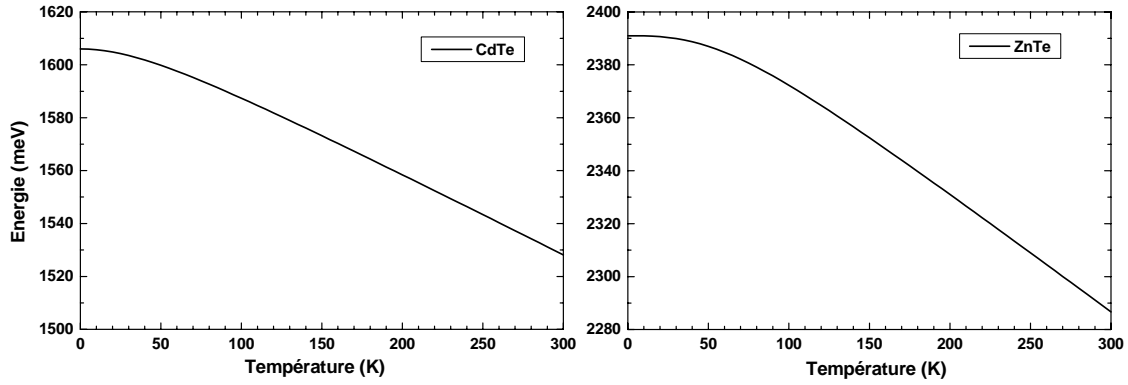


Fig. I.7. Variation du gap de CdTe et ZnTe en fonction de la température.

Le gap à 300 K du ZnTe est vers 2,29 eV (541 nm : dans le vert donc), ce qui fait que le substrat monocristallin est translucide rouge puisqu'il absorbe les photons d'énergie supérieure au vert et transmet tout le rouge.

Voyons enfin, avant de passer aux propriétés optiques, la structure de bande des ternaires $\text{Cd}_{1-x}\text{II}_x\text{Te}$, alliages de substitution où la proportion x d'atomes de Cd est aléatoirement remplacée sur son sous-réseau par des atomes de valence II qui peuvent être de Zn, Mg ou encore Mn qui n'appartient certes ni aux colonnes IIA ni IIB mais a son orbitale $3d$ à demi remplie et 2 électrons sur son orbitale s : $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$ ($a_{\text{MnTe}} \approx 6,337 \text{ \AA}$ [Jani-95]). Leur variation de bande interdite avec la composition x de l'alliage vaut (en eV et à 4 K) :

$$\begin{aligned} \text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te} : & E_{\text{gap}} = 1,606 + 0,525 x + 0,26 x^2 \\ \text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te} : & E_{\text{gap}} = 1,606 + 1,7 x + 0,3 x^2 \\ \text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te} : & E_{\text{gap}} = 1,606 + 1,592 x \quad [\text{Furd-88}] \end{aligned}$$

N.B. le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ sera abordé au chapitre III.

On remarquera qu'à l'exception du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, la variation du gap est non linéaire avec la composition ; le terme quadratique ('*bowing*') provient du 'désordre d'alliage' sondé par les électrons avant qu'ils ne se recombinent [Mari-80]. Quant au paramètre de maille, on l'extrapole, lui, linéairement entre les deux binaires ('loi' de Végard).

I.1.c. Propriétés optiques

La méthode d'investigation des propriétés optiques mise en œuvre dans ce travail a été la photoluminescence (PL). Elle consiste à exciter le semiconducteur en y créant, grâce à des photons d'énergie supérieure au gap (laser Ar⁺ ou saphir:Ti doublé), des paires électron-trou (N.B. aucun électron n'est 'créé' ; les photons absorbés transfèrent leur quantité de mouvement aux électrons de la bande de valence envoyés sur celle de conduction ; les lacunes électroniques de la bande de valence constituent alors les trous, d'où des paires). Ces paires relaxent ensuite leur énergie excédentaire en interagissant avec le réseau cristallin (via les phonons) jusqu'aux *niveaux d'énergie les plus bas* sur lesquels elles se recombinent radiativement (cf. Fig. I.8) : c'est la photoluminescence (les photons émis sont collectés puis dispersés afin d'être analysés en énergie cf. PL du ZnTe massif Fig. I.10).

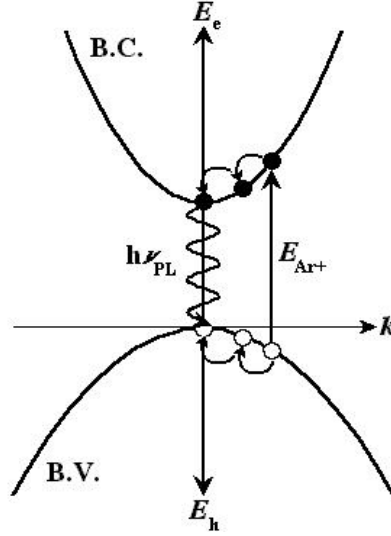


Fig. I.8. Principe de la photoluminescence : $h\nu_{PL} \approx E_{gap}$.

Il se trouve que dans les semiconducteurs, par analogie avec l'électron et le proton qui forment dans le vide l'atome d'hydrogène (d'énergie E_0 et de rayon de Bohr a_0), l'électron dans la bande de conduction et le trou dans celle de valence peuvent se 'lier' l'un à l'autre grâce à l'interaction coulombienne pour former un pseudo-atome d'hydrogène appelé exciton cf. Fig. I.9, noté X (E_X , a_X). Son énergie de liaison E_X (< 0) abaisse de plusieurs meV le gap du semiconducteur or on a vu que la PL détecte sur les niveaux les plus bas ; ses raies seront donc dominées, à basse température, par les recombinaisons excitoniques : $h\nu_{PL} = E_{gap} + E_X$ (cf. PL du ZnTe Fig. I.10). Calculons l'énergie de liaison de l'exciton : on a, pour l'atome

d'hydrogène :

$$E_0 = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13,6 \text{ eV} \text{ et } a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

avec $m_p \gg m_e$ i.e. une masse réduite équivalente à celle de l'électron.

Pour l'exciton (X), les masses effectives du trou et de l'électron sont du même ordre on doit donc considérer la masse réduite μ telle que $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$. On a donc :

$$E_X = -\frac{\mu e^4}{8(\varepsilon_0 \varepsilon_r)^2 h^2} = -13,6 \times \frac{\mu}{m_e} \times \frac{1}{\varepsilon_r^2} \approx -13,6 \text{ meV (10 meV pour CdTe)}$$

$$\text{et } a_X = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r h^2}{\pi \mu e^2} = 0,529 \times \varepsilon_r \times \frac{m_e}{\mu} \approx 53 \text{ \AA (70 \AA dans le CdTe)}.$$

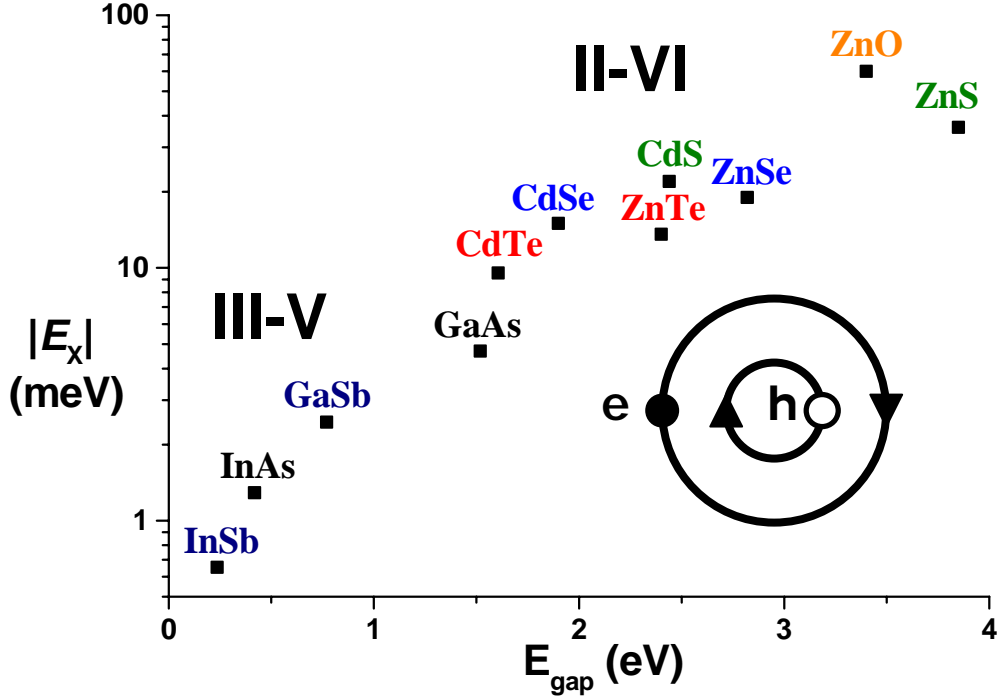


Fig. I.9. Énergie de liaison de l'exciton (libre) pour les III-V et II-VI ($m_h^* > m_e^*$).

On voit Fig. I.9 que l'énergie de liaison de l'exciton est d'autant plus forte que le gap est élevé ; en effet plus le gap est grand et plus ϵ_r est petit et plus les masses effectives sont grandes avec, par exemple, $m_e^* \approx m_e \times E_{\text{gap}} / (20 \text{ eV})$ [YuCa-99].

	InAs	CdTe	ZnTe	CdSe
E_X (meV)	1~2	≈ 10	≈ 13	≈ 15

Tableau I.6. Énergie de liaison de l'exciton libre (X).

Les II-VI présentent donc une énergie de liaison excitonique nettement supérieure à celle de la plupart des III-V ; leur exciton est donc plus 'robuste' en température (E_X vs. kT).

N.B. Il faut toutefois toujours rajouter à l'énergie de liaison de l'exciton (< 0) son énergie cinétique (> 0) qui correspond au déplacement de son centre de masse $M = m_h^* + m_e^*$:

$$E_{X\text{-cin}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} (> 0).$$

L'exciton était jusqu'à maintenant considéré comme libre dans le cristal (cas idéal d'un cristal parfait) ; dans la réalité il est plus souvent piégé sur des défauts (donneur d'électron : $\{D^+; e; h\}$, noté (D^0 , X), accepteur neutre : $\{A^-; h; e; h\}$, noté (A^0 , X), lacunes (V, X) etc). On parle alors d'exciton lié ; à son énergie de liaison E_X s'ajoute celle E_L de localisation, négative elle aussi :

$$\hbar \nu_{PL} = E_{\text{gap}} + E_X (< 0) + E_L (< 0)$$

La recombinaison excitonique peut enfin s'accompagner de l'émission de phonons longitudinaux optiques (LO) d'énergie $\hbar \omega_{LO}$ (26 meV dans ZnTe) lesquels amenuisent d'autant l'énergie du photon émis (cf. répliques phonons Fig. I.10) :

$$\hbar \nu_{PL} = E_{\text{gap}} + E_X + E_L - \Sigma \hbar \omega_{LO}$$

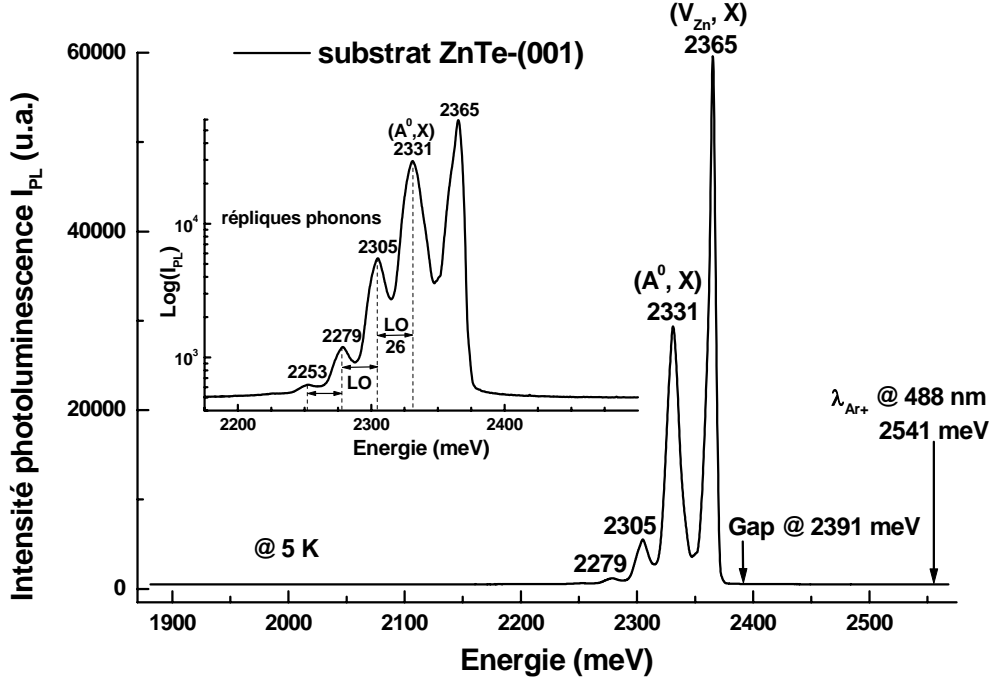


Fig. I.10. PL à 5 K du ZnTe (substrat Nikko). On s'attendrait à voir son exciton libre à 2378 meV (2391–13). On trouve en réalité, 13 meV en dessous, un pic provenant de la recombinaison de l'exciton piégé sur les lacunes de zinc [Feld-88] et à encore plus basse énergie une série de pics (raie zéro-phonon à 2331 meV + 3 répliques phonons cf. encart) associés à l'exciton lié sur un accepteur neutre.

La PL est donc extrêmement sensible à la présence de défauts et renseigne par conséquent sur la qualité cristalline du matériau en terme d'impuretés, lacunes etc.

C'est au fait que ces défauts rompent la *périodicité* du réseau cristallin (3D) que l'on doit la localisation (incontrôlée) des excitons (excitons faiblement confinés qui 's'éteignent' rapidement en température cf. au chapitre IV le pic du ZnTe, Fig. IV.6). C'est sur le même principe, maîtrisé grâce aux techniques modernes de dépôt des couches cristallines (MBE, MOCVD), que sont basées les structures de dimensionnalité réduite : puits (2D), fils (1D) et boîtes quantiques (0D) qui vont à leur tour 'piéger' les excitons avec cette fois-ci, en plus des propriétés originales liées à la réduction des dimensions, des potentiels de confinement accru dont on attend qu'ils améliorent notablement la tenue en température de la luminescence.

I.2. Nanostructures II-VI

I.2.a. Structures de basse dimensionnalité

Il est possible de quantifier le mouvement des électrons (respectivement trous) du cristal en restreignant suivant au moins une des directions de l'espace leur déplacement sur une distance L inférieure à leur longueur d'onde de de Broglie définie par :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e^* E}} < \frac{h}{\sqrt{2m_e^* kT}}$$

où E est l'énergie de l'électron (resp. trou) par rapport au bas de la bande de conduction (resp. haut de celle de valence), supérieure à l'énergie thermique kT –sinon la quantification est occultée par l'agitation thermique–. λ est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nm.

• **Puits quantique ('Quantum well')**

Avec l'avènement, fin des années 60, de l'épitaxie par jets moléculaires (cf. section suivante et annexe MBE), c'est sur le système GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs, quasiment accordé en paramètre de maille (cf. Fig. I.6), que les effets de la réduction de la dimensionnalité ont pu être mis en évidence la première fois [Ding-74]. Les porteurs (électrons et trous) sont confinés dans le matériau de petit gap (puits GaAs, resp. CdTe) enchâssé par des barrières de plus grand gap (Ga_{1-x}Al_xAs, resp. ZnTe) :

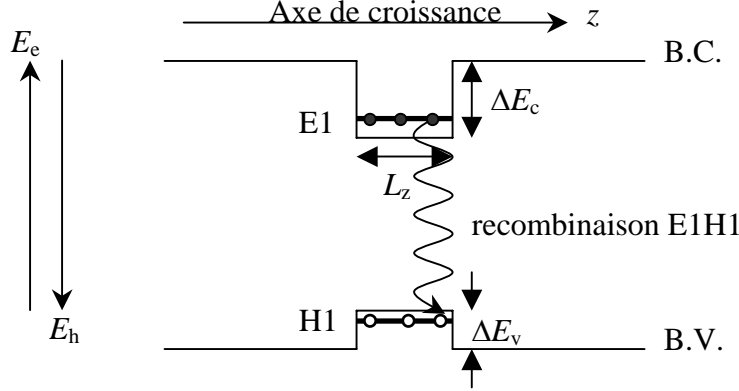


Fig. I.11. *Puits quantique de type I : électrons et trous sont confinés dans le puits.*
 ΔE_c et ΔE_v sont les décalages des bandes de conduction et de valence.

Les électrons (resp. trous) voient désormais leur déplacement discrétisé suivant l'axe de croissance (noté z) tandis qu'ils conservent leur mouvement libre dans le plan du puits. Leur énergie par rapport au bas de la bande de conduction vaut donc (pour un puits de largeur L_z infiniment profond) :

$$E_n(k_x, k_y) = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(k_x^2 + k_y^2 + \frac{n^2 \pi^2}{L_z^2} \right) > 0 ; n \text{ est un entier non nul !}$$

On note au passage que l'énergie de confinement E_z croît très vite à mesure que L_z diminue. Pour des électrons voyant une barrière de potentiel de hauteur finie ΔE_c (cas réel Fig. I.11), les énergies discrètes E_z peuvent se déduire graphiquement (cf. équation de Schrödinger) :

via $E_z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e^*}$ avec k_z discret déduit, Fig. I.12, de $k_{z0}^2 = \frac{2m_e^* \Delta E_c}{\hbar^2}$

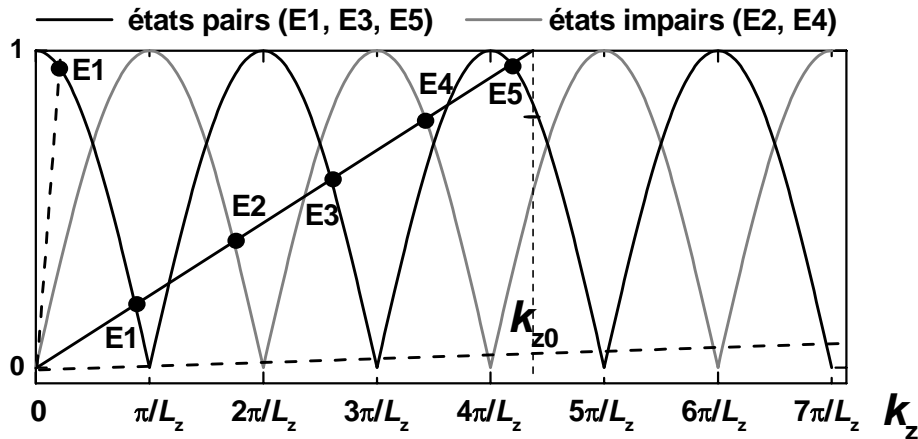


Fig. I.12. *Quantification du vecteur d'onde k_z (solutions à l'intersection de la droite de pente $1/k_{z0}$ avec $|\cos|$ et $|\sin|$). Les pointillés reportent les cas extrêmes : $\Delta E_c \rightarrow 0$ & $+\infty$.*

De même pour les trous (quoique le calcul soit toujours plus complexe pour les bandes de valence) ; on notera $H1, H2, \dots$ les énergies quantifiées du trou lourd et $L1, L2, \dots$ celles du trou léger. Dans le cas des puits contraints en compression par leurs barrières (c'est le cas du CdTe dans ZnTe) ce sont les trous lourds qui vont se recombinaison avec les électrons d'où une transition optique notée 'E1H1' (cf. Fig. I.11). N.B. Cette transition est encore abaissée de l'énergie de liaison de l'exciton localisé dans le puits : compter ≈ 20 meV dans un puits CdTe/ZnTe.

Les niveaux quantifiés d'énergie ($E1, E2$) sont reportés Fig. I.13 ; la densité d'états électronique du puits est en marche d'escalier. Elle présente donc encore un *continuum* d'états accessibles dû à ce que les électrons (resp. trous) soient libres dans le plan (x, y).

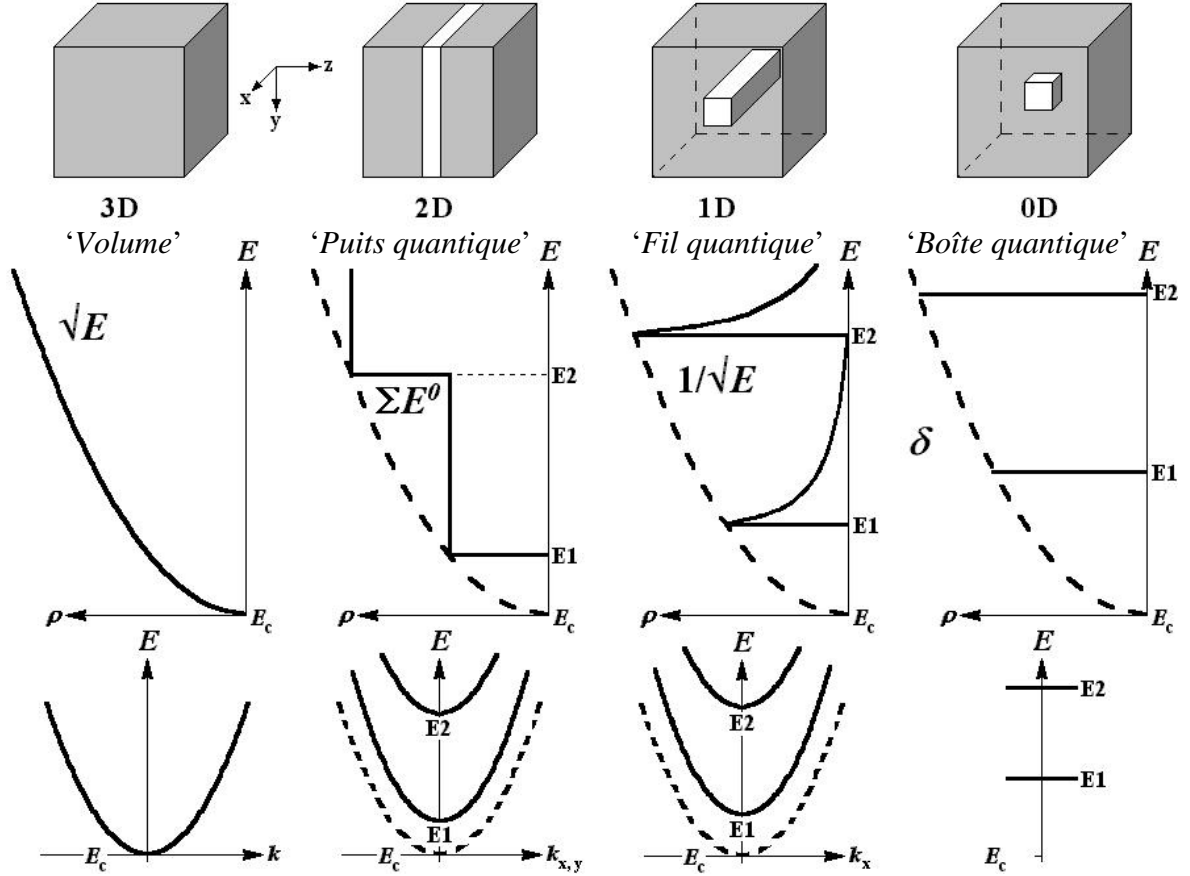


Fig. I.13. Densité d'états électronique ρ et relation de dispersion en fonction de la dimension : du volume à la boîte (N.B. fil et boîte sont quelque peu idéalisés).

Depuis la fin des années 80, les études ont pu se porter (grâce notamment aux progrès accomplis en lithographie électronique) vers la réduction de la dimensionnalité dans les deux autres directions : fils (1D) et boîtes quantiques (0D) –pour l'ironie les boîtes sont apparues avant les fils [Gold-85]–.

- **Fil quantique ('Quantum Wire')**

L'énergie est cette fois-ci quantifiée suivant y et z :

$$E_{m,n}(k_x) = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{2m^*_e} \left(k_x^2 + \frac{m^2 \pi^2}{L_y^2} + \frac{n^2 \pi^2}{L_z^2} \right)$$

–pour des barrières infinies–

La densité d'états électronique présente toujours un *continuum* d'états accessibles dû à ce que les électrons (resp. trous) restent libres dans la direction x (cf. Fig. I.13).

- **Boîte quantique ('Quantum Dot')**

Les porteurs sont confinés dans les trois directions ; l'énergie est donc *totalement quantifiée* :

$$E_{l,m,n} = E_x + E_y + E_z = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*_e L^2} (l^2 + m^2 + n^2)$$

–boîte 'cubique' avec des barrières infinies–

La densité d'états électronique est, maintenant seulement, *discrète* (cf. Fig. I.13) : comme celle des électrons dans l'atome (orbitales s , p , d). C'est ce qui vaut aux boîtes quantiques l'appellation «d'atomes artificiels» ou «macro-atomes»*. Leur intérêt optique réside dans leur spectre d'émission discret (à l'instar des transitions atomiques) et accordable (l'énergie d'émission étant fonction de la taille et des matériaux. N.B. Cette énergie peut encore être ajustée grâce à la variation du gap avec la température).

Dans la pratique nous sommes toutefois loin de l'image idyllique de la Fig. I.13 avec une boîte cubique ponctuelle dans un matériau de grand gap. Nous verrons au chapitre II que de la façon dont les boîtes se forment elles sont plus proches de la Fig. I.14 :

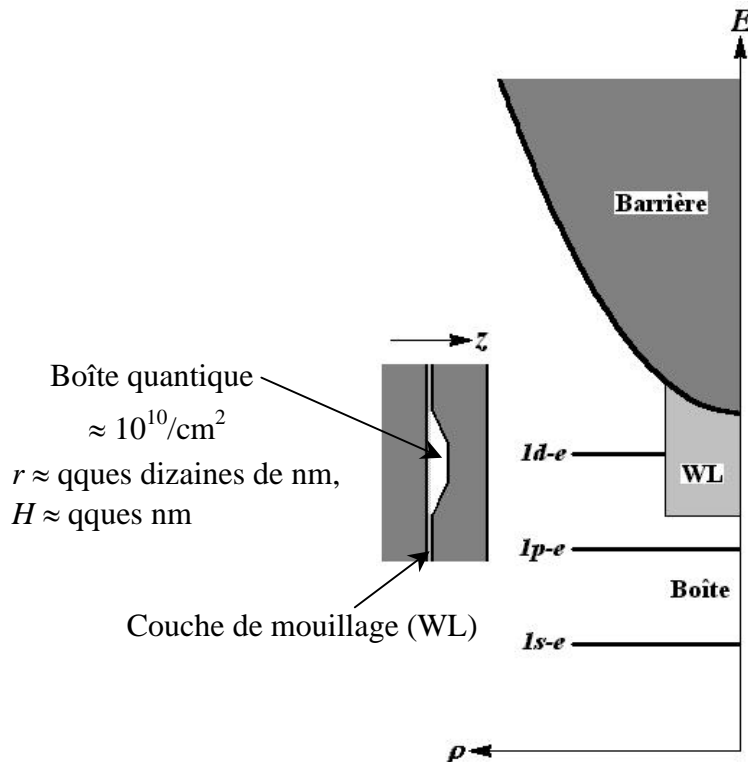


Fig. I.14. Boîte semiconductrice 'réaliste' (morphologie + densité d'états électronique).

Il faut donc aussi tenir compte des continums d'états électroniques associés à la couche de mouillage (continuum 2D de la 'Wetting Layer') et aux barrières (3D).

* appellation quelque peu hâtive car ce macro-atome est fortement couplé ('couplage fort') avec la matrice cristalline environnante (interactions électron-phonon) [Beso-01]. Au contraire des atomes dont la désexcitation est principalement radiative, la désexcitation des boîtes ne l'est pas nécessairement... hormis aux très basses températures.

On voit, Fig. I.14, que le confinement le plus fort est suivant la direction z de croissance (quelques nm seulement) ; la moindre variation de hauteur entre deux boîtes –identiques par ailleurs– entraîne donc une différence notable d'énergie d'émission (cf. E en $1/L^2$). C'est ce qui est responsable de l'élargissement dit inhomogène de la raie de photoluminescence provenant d'une collection de boîtes. Le seul moyen d'étudier une boîte unique est alors de l'isoler spatialement (cf. Fig. I.16) [Marz-94]. C'est la technique du masquage qui a été retenue (moins 'agressive' que celle de graver des mésa). Elle consiste à recouvrir la surface de l'échantillon d'un film opaque d'aluminium (≈ 100 nm) puis d'y graver à l'acide phosphorique des ouvertures au travers de trous sub-microniques (jusqu'à $0,1 \mu\text{m}$) dans une résine lithographiée au MEB (Microscope Electronique à Balayage) :

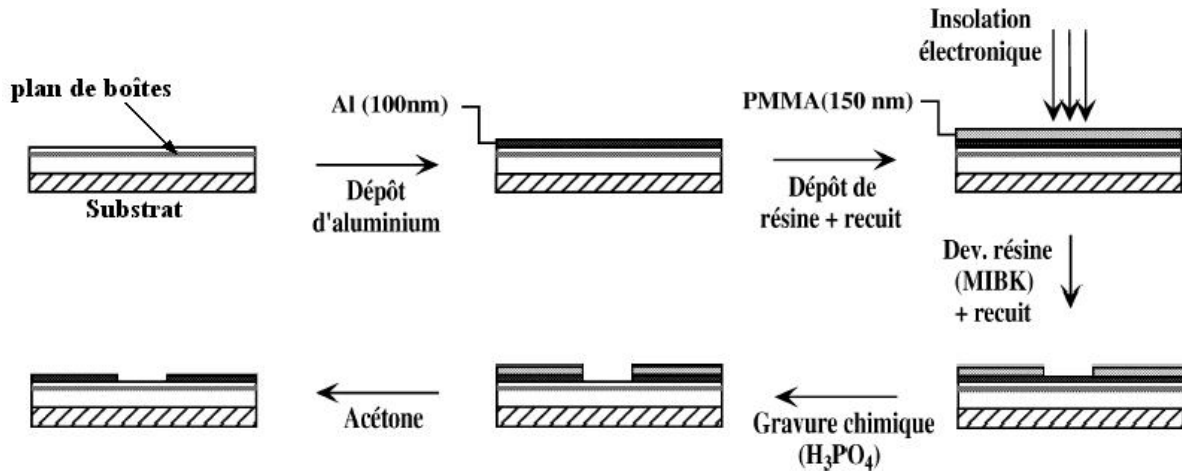


Fig. I.15. Filière de masquage développée par L. Besombes pour la μPL [Beso-01T].

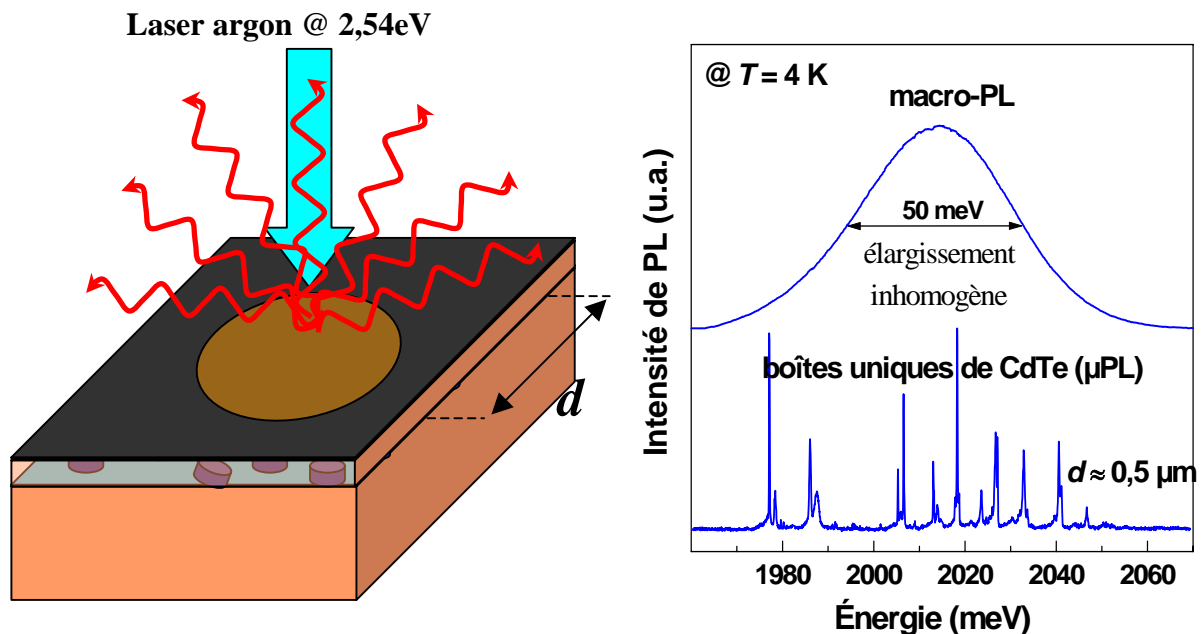


Fig. I.16. Excitation et détection de seulement quelques boîtes à travers une ouverture micrométrique de diamètre d (données μPL de L. Besombes).

La microphotoluminescence (μPL) permet de résoudre les boîtes individuellement et d'étudier leurs propriétés optiques fines [Beso-01T].

L'étude en μ PL des boîtes uniques II-VI révèle qu'elles présentent, grâce à leur forte interaction de Coulomb (cf. E_X élevée), une très bonne séparation spectrale entre les raies provenant de la recombinaison de l'exciton (X) et du biexciton (X_2 : {2e, 2h}) cf. Fig. I.17 et Tableau I.7.

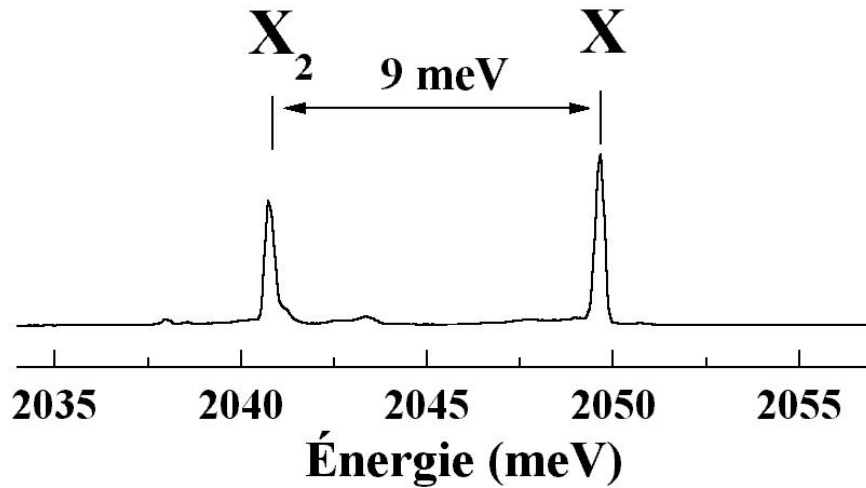


Fig. I.17. Séparation X - X_2 sur une boîte CdTe dans ZnTe (4 K, forte excitation) [Beso-01T].

Boîtes :	InAs/GaAs	CdTe/ZnTe	CdSe/ZnSe
X - X_2 (meV)	1~2	≈ 10	≈ 20

Tableau I.7. Séparation spectrale exciton (X)-biexciton (X_2) mesurée par Besombes et al. pour les boîtes CdTe et Bacher et al. pour les boîtes CdSe [Bach-99].

Cette très bonne séparation spectrale dans les boîtes II-VI est très importante pour les applications tel l'émetteur à photon unique (cf. Chapitre V).

Après avoir passé en revue les propriétés physiques des nanostructures II-VI, puits et boîtes, il est temps d'aborder la méthode de croissance par laquelle elles ont été élaborées.

Nous avons vu qu'il est primordial d'assurer la pureté des couches (ultra-vide et pureté des charges sont donc requis), de conserver la cohérence des mailles cristallines aux interfaces (aussi planes que possible) et de maîtriser, à la monocouche près, les épaisseurs déposées. L'épitaxie par jets moléculaires (MBE, '*Molecular Beam Epitaxy*') permet tout cela.

La MBE permet en outre, sous certaines conditions de croissance (à déterminer dans notre cas), de former in situ les boîtes quantiques, c'est-à-dire sans intervention a posteriori telle que la gravure (particulièrement dommageable en terme de qualité cristalline avec l'induction de défauts recombinants qui piègent non radiativement les porteurs).

I.2.b. Croissance épitaxiale

- **Principe**

C'est Royer qui, dans son énoncé des règles de «*l'orientation mutuelle*» (1928), forgea le mot *épitaxie* –à l'instar de Clausius celui d'entropie (1859)– : «*Comme les accollements réguliers sont réalisés par un cristal qui d'une part s'est déposé sur un autre cristal et qui d'autre part a subi de la part de ce cristal support une orientation, le terme d'épitaxie (επι = sur ; ταξις = arrangement, disposition) paraît convenir. C'est lui que j'emploierai (...) pour désigner l'orientation mutuelle*» [Royer-28].

Les règles de l'épitaxie sont les suivantes :

- les plans cristallins en contact doivent être bien accordés en paramètre de maille,
- les deux cristaux doivent impérativement avoir des liaisons chimiques de même nature,
- pour les cristaux ioniques, l'alternance des plans d'anions et de cations doit être respectée [Mark-95].

Sur le principe, la croissance en phase vapeur repose sur cinq étapes successives :

1. le transport de matière de la charge (sublimée) jusqu'au substrat cristallin (germe),
2. l'adsorption sur la surface,
3. l'éventuelle réaction entre adatoms,
4. la diffusion en surface (mobilité des adatoms),
5. l'éventuelle désorption de certains des produits de réaction.

On distingue deux grandes classes de dépôts en phase vapeur :

- par voie physique : la PVD ('*Physical Vapor Deposition*') avec les 3 étapes : 1, 2 & 4, dont font partie la pulvérisation cathodique ('*sputtering*') et la MBE ; le CdTe (resp. ZnTe) résulte ainsi des flux d'atomes de Cd (resp. Zn) et des dimères de tellure (Te₂),
- par voie chimique : la CVD ('*Chemical Vapor Deposition*') avec les cinq étapes, dont font partie la MOCVD ('*Metal Organic CVD*' dite aussi SACVD : '*Sub Atmospheric CVD*'), la PECVD ('*Plasma Enhanced CVD*' où les espèces devant réagir sont excitées par un plasma), la PHCVD ('*Photon induced CVD*' où cette fois-ci les espèces sont excitées optiquement), la LPCVD ('*Low Pressure CVD*') etc.

Le GaAs peut ainsi être épitaxié par MOCVD via : $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{GaAs} + 3\text{CH}_4\uparrow$,
de même le Si via : $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2\uparrow$.

Autant pour la première classe, PVD, la température de substrat T_s importe relativement peu (si ce n'est qu'il faut quand même que les adatoms puisse diffuser en surface), autant pour la seconde, CVD, elle est cruciale dans la mesure où la réaction chimique est thermiquement activée ; tout est alors fait pour la favoriser d'où un vide moins poussé qu'en PVD.

- L'épitaxie par jets moléculaires (MBE)

Il a fallu attendre la fin des années 60 (avec le progrès des techniques du vide cf. annexe MBE) pour que ce mode de croissance puisse être mise en œuvre. L'ultra-vide qui règne dans la chambre est de quelques 10^{-11} Torr, soit environ 10^{14} fois moins que l'atmosphère (760 Torr = 1 atm) ! Les charges solides chauffées sous vide se subliment et 'arrosent' de leur jet atomique (Cd, Zn ou Mg), respectivement moléculaire (Te_2 , Se_2), le porte-échantillon sur lequel est monté un substrat monocristallin II-VI (chauffé lui aussi à T_S).

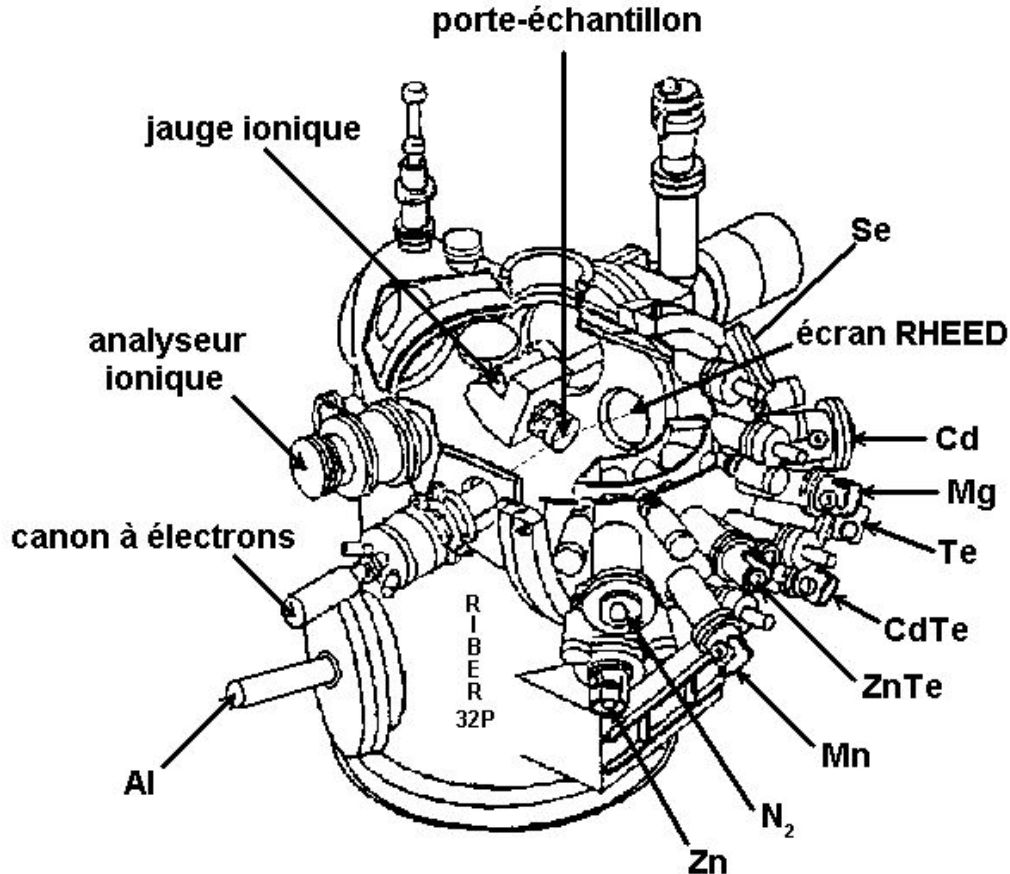


Fig. I.18. Vue éclatée de la chambre d'épitaxie Riber avec ses 10 cellules (8+2)
—détails sur les charges et leur sublimation en annexe MBE—.

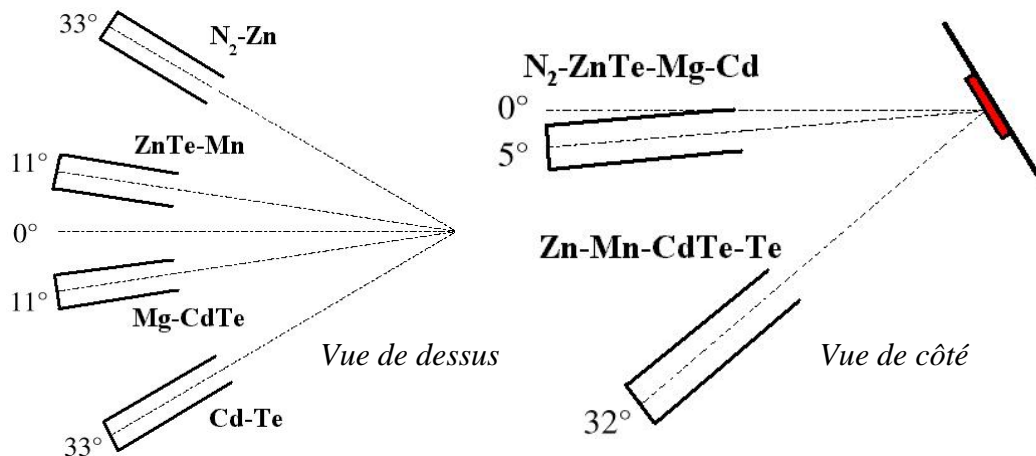


Fig. I.19. Position des cellules pointant le substrat sur son 'Moly-block' (porte-substrat).

Les charges solides (hormis celle gazeuse d'azote) sont placées dans des creusets en nitrure de bore (BN), matériau thermiquement stable et non contaminant (cf. annexe MBE). Les températures des creusets sont contrôlées par des thermocouples et régulées à leur valeur de consigne par des correcteurs PID (proportionnel-intégral-dérivé).

Grâce à l'ultra-vide, le transport de matière de la charge au substrat est balistique et non diffusif (cf. Fig. I.19-20 et annexe MBE pour la notion de libre parcours moyen). Un cache métallique devant chaque cellule ainsi qu'un cache général permettent de 'couper' les flux à tout instant. Ces caches sont montés sur des moteurs pneumatiques actionnables depuis un ordinateur ce qui rend possible l'exécution de 'recettes' (programmes de montée en température des cellules, de croissance d'échantillons complexes etc).

L'épitaxie par jets moléculaires permet de la croissance de couches d'excellente qualité cristalline et de très grande pureté. Elle possède, en plus des autres techniques d'épitaxie, les avantages suivants :

- une faible vitesse de croissance : inférieure à la monocouche par seconde, ce qui permet un contrôle ultime des épaisseurs déposées,
- une relativement basse température de croissance : aux alentours des 300°C pour les II-VI, ce qui doit limiter l'interdiffusion aux interfaces et la diffusion des impuretés,
- enfin un environnement ultra-vide qui autorise l'utilisation de techniques d'analyse structurale *in situ* tel le RHEED ('Reflection High Energy Electron Diffraction' cf. annexe diffraction) :

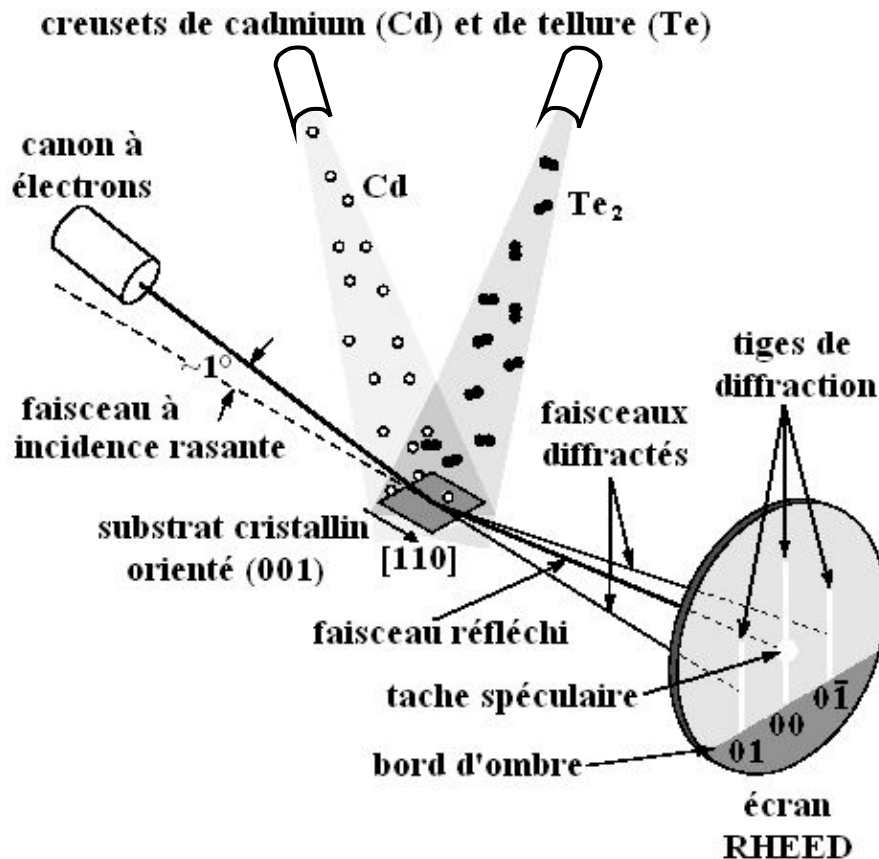


Fig. I.20. Diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED) lors de la croissance du CdTe ($\text{Cd} + \text{Te}_2$). Les tiges de diffraction sont révélatrices d'une surface plane (cf. annexe diffraction). La tache spéculaire est la réflexion directe du faisceau d'électrons sur la surface.

C'est justement du RHEED dont on se sert pour étalonner très précisément les flux des cellules, c'est-à-dire les vitesses de croissance.

- **Contrôle de la croissance : oscillations RHEED**

Pour des conditions de croissance particulières (surface bidimensionnelle lissée, température de substrat ad hoc), la tache spéculaire s'avère osciller à la reprise de la croissance (battements visibles à l'œil). Cette modulation de l'intensité RHEED est due à la variation de la réflectivité de la surface pendant la croissance : maximale pour une surface *lisse* (taux de couverture Θ entier), minimale pour une surface *rugueuse* (Θ demi-entier). Sa période est donc égale au temps de dépôt d'*exactement une monocouche moléculaire* [Harr-81] [Wood-81] cf. Fig. I.20. Ce mode de croissance est dit 'monocouche par monocouche' :

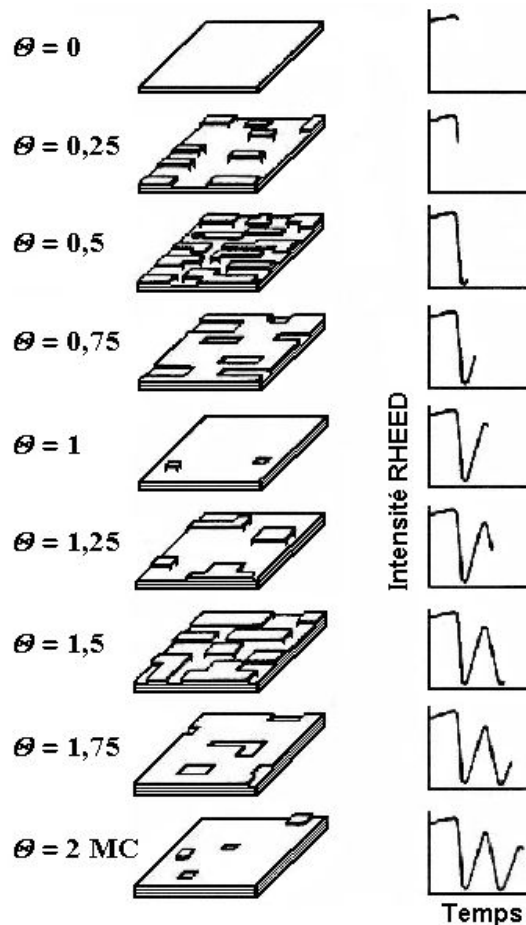


Fig. I.21. Principe des oscillations RHEED (d'après [Joyc-86]). Θ est le taux de couverture ou plutôt la quantité nominale de matière déposée.

On remarque que les oscillations RHEED s'amortissent avec le temps ; ceci est dû à ce que la mobilité des adatoms n'étant pas immense (la température T_S du substrat est modérée), la croissance de la monocouche supérieure commence avant que l'inférieure ne se soit complètement formée (cf. Fig. I.21 pour $\Theta = 1, 2$, etc), d'où une certaine rugosité résiduelle à Θ entier. Rugosité qui s'amplifie à mesure que les monocouches se succèdent. Au bout d'un certain temps la rugosité est d'ailleurs telle qu'elle ne varie plus pendant la croissance : les oscillations RHEED disparaissent complètement.

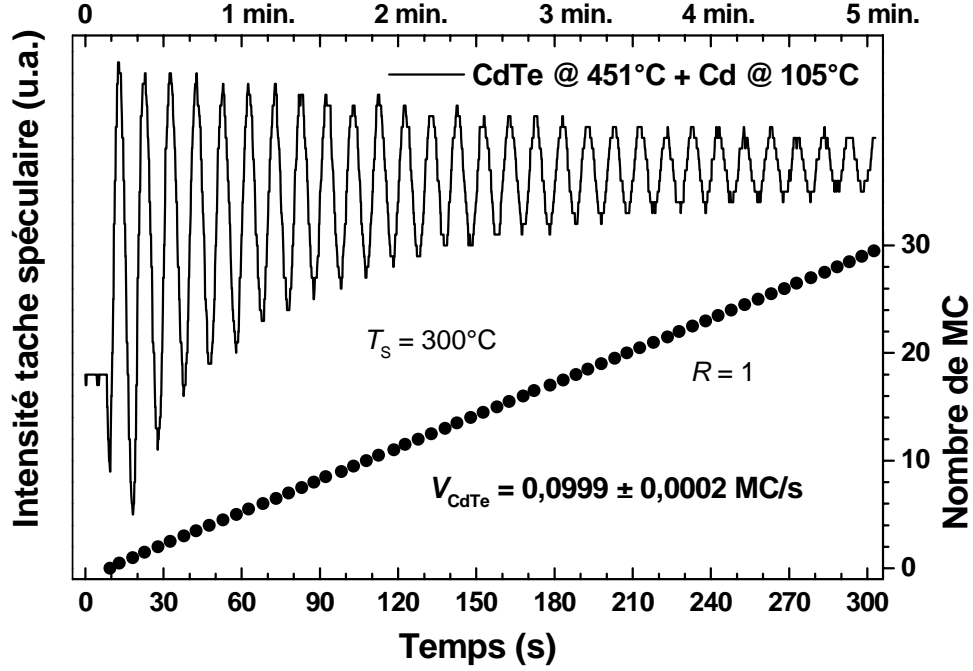


Fig. I.22. Oscillations RHEED enregistrées lors de la croissance du CdTe sous excès 2:1 de cadmium (i.e. cellules CdTe et Cd ouvertes simultanément et avec des flux égaux) sur une couche tampon CdTe orientée (001) préalablement lissée sous tellure à $T_S = 320^\circ\text{C}$.

La Fig. I.22 montre l'étalonnage, à $T_S = 300^\circ\text{C}$ (température standard de croissance), de la cellule de CdTe pour une vitesse visée de 0,100 MC/s (soit 0,324 Å/s). On voit que la température de cellule est bonne (celle-ci peut légèrement varier d'un jour sur l'autre d'où la nécessité de répéter ces étalonnages avant chaque croissance). Cette vitesse est choisie volontairement lente afin de pouvoir contrôler au dixième de monocouche près l'épaisseur de CdTe déposée ultérieurement sur Zn(Mg)Te ce qui va être crucial pour la formation des puits et boîtes quantiques Zn(Mg)Te-CdTe-Zn(Mg)Te (notées par commodité CdTe/Zn(Mg)Te).

N.B. Au delà d'une certaine température de substrat, le RHEED n'oscille plus (même à surface préalablement lissée) ; ceci est dû à ce que la longueur λ de diffusion des adatomes devient supérieure à celle l des terrasses monomoléculaires (lesquelles existent toujours, même sur substrat nominal (001) ne serait-ce qu'à cause de l'imprécision sur l'angle de découpe du substrat). La croissance se fait alors par 'avancée de bords de marches' ('step flow') cf. Fig. I.23.

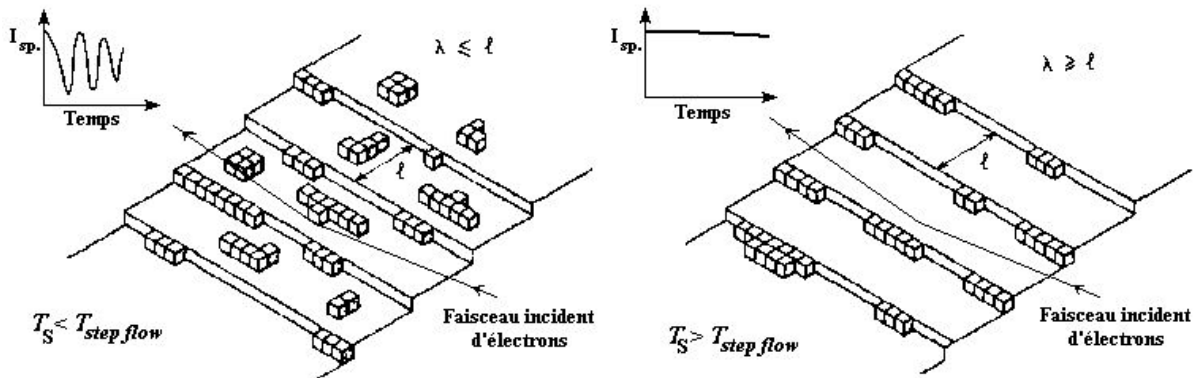


Fig. I.23. Croissance 'monocouche par monocouche' (à gauche) ou par 'avancée de bords de marches' (à droite). L'intensité de la spéculaire est reportée en encart (d'après [Neav-85]).

L'enregistrement, à $T_S < T_{\text{step flow}}$, de la vitesse de croissance pour diverses positions du substrat en face de la cellule de CdTe (ce qui revient à changer l'angle du manipulateur) permet de remonter au profil du flux (cf. Fig. I.24) et de choisir la position optimale pour avoir soit un flux (donc une épaisseur) uniforme sur le substrat –ce qui est recherché dans notre cas–, soit un gradient intentionnel de flux et donc un dégradé d'épaisseur –ce qui servira à l'accordabilité de structures plus complexes cf. chapitre V–.

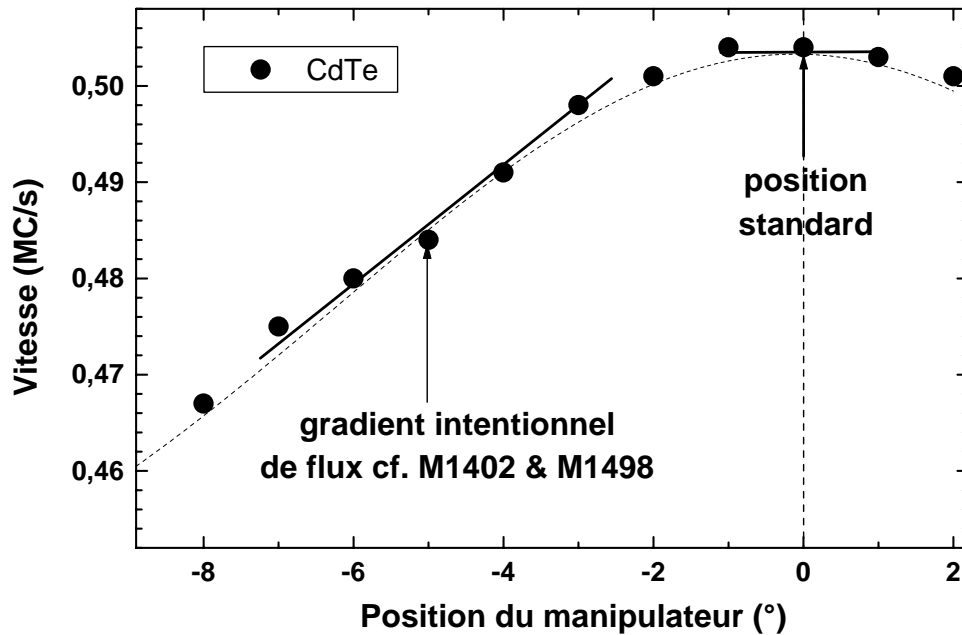


Fig. I.24. Variation du flux en fonction de la position du substrat en face de la cellule de CdTe (fit gaussien en pointillés).

Avant d'en conclure sur les oscillations RHEED, donnons un dernier exemple pour illustrer la maîtrise de la croissance du ZnTe qui va constituer la barrière de nos nanostructures CdTe.

Alors que les précédentes oscillations résultaient d'une *croissance* 'monocouche par monocouche', il est possible d'observer l'exact opposé : la *sublimation* 'monocouche par monocouche'. La croissance du ZnTe étant moins bien maîtrisée que celle du CdTe, cette expérience n'avait, à notre connaissance, pas encore été faite. Elle va permettre de remonter à l'énergie de sublimation du ZnTe.

• Sublimation du ZnTe

Son observation requière, comme pour les oscillations de croissance, une surface ZnTe 2D parfaitement lissée : sous zinc en l'occurrence à $T_S = 420^\circ\text{C}$ (les conditions de croissance du ZnTe sont détaillées au chapitre III). A l'arrêt de l'excès de zinc on observe alors des oscillations de sublimation du ZnTe (cf. Fig. I.25). L'expérience a été réitérée pour T_S entre 400 et 450°C (pas au delà, le ZnTe se détériore sinon [Tata-95]). On remonte ainsi à une énergie de sublimation de $2,5 \pm 0,1$ eV, supérieure à celle observée de la même façon par Tatarenko *et al.* sur CdTe à $1,9 \pm 0,05$ eV [Tata-94]. Cette différence d'énergie s'explique par une plus forte liaison entre atomes de zinc et tellure (enthalpie de liaison de 118 ± 18 kJ/mol) qu'entre ceux de cadmium et tellure (100 ± 15 kJ/mol).

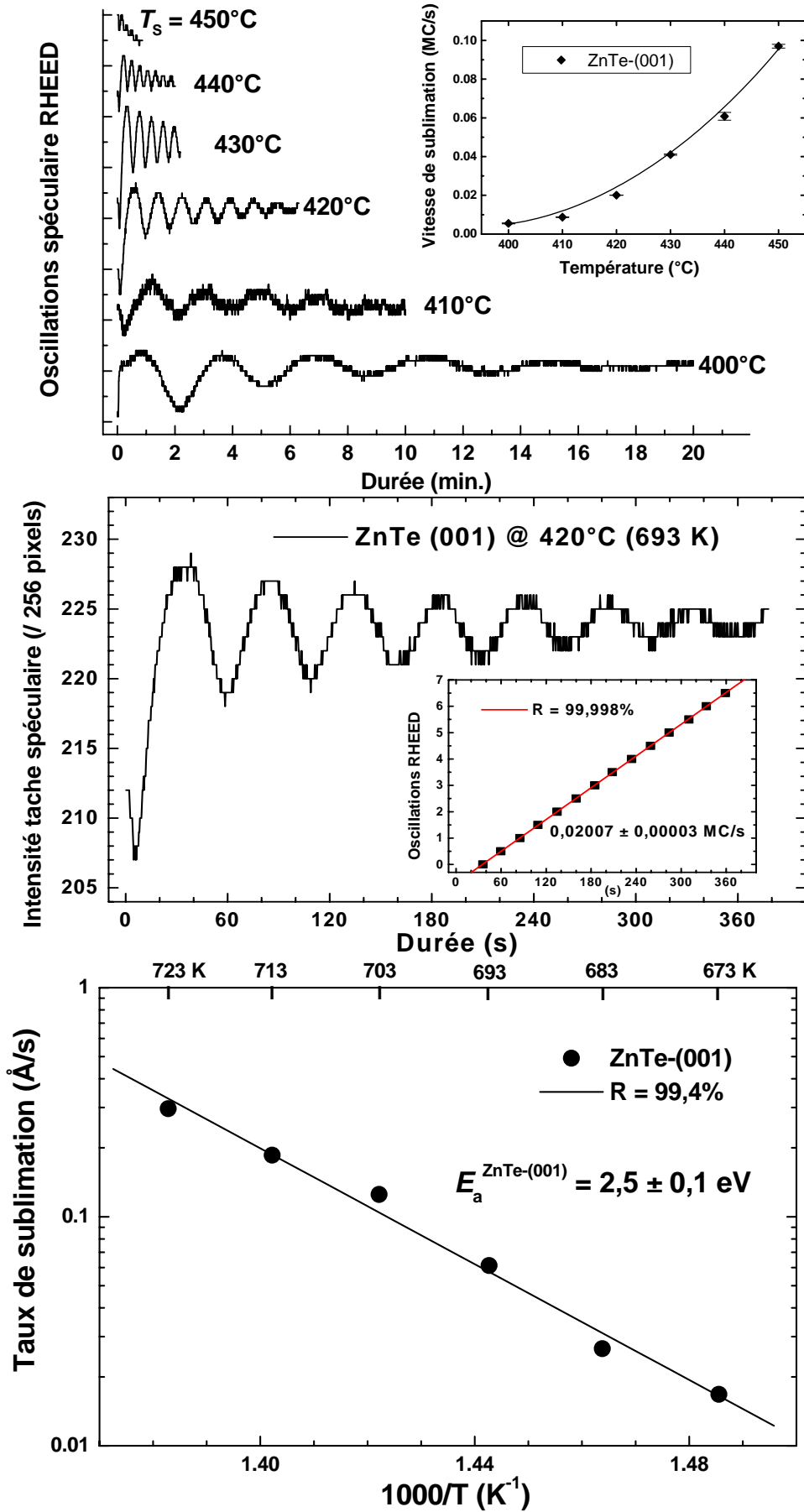


Fig. I.25. Oscillations de sublimation du ZnTe et énergie d'activation déduite (éch. M1430).

Conclusion

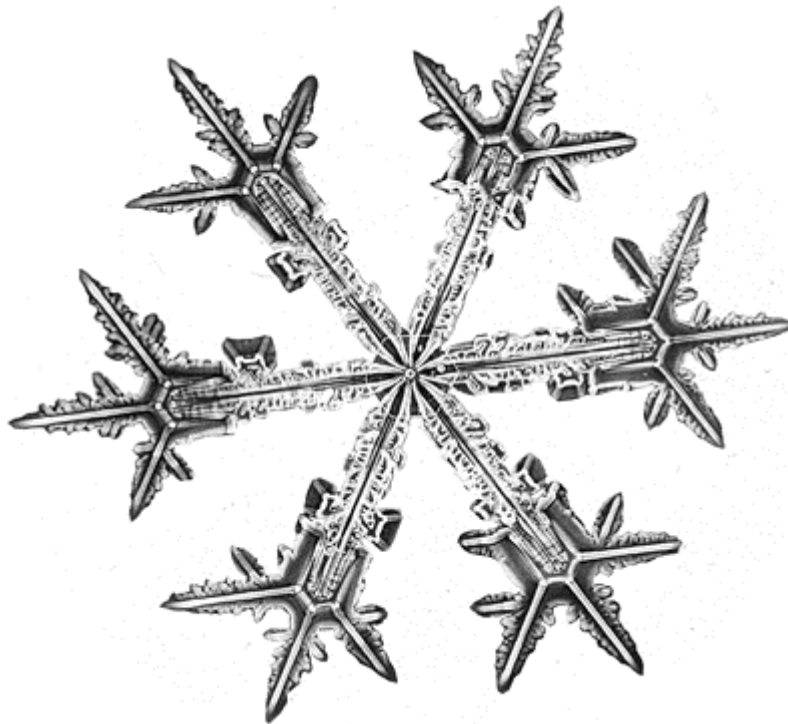
Nous n'avons, au terme de ce chapitre introductif, encore évoqué que la croissance des couches 'homoépitaxiées' c'est-à-dire ayant crû sur leur propre substrat ($\Delta a = 0$) : CdTe sur CdTe-(001) à la Fig. I.22 et ZnTe sur ZnTe-(001) à la Fig. I.25. Or c'est de leur 'hétéroépitaxie' ($\Delta a \neq 0$ cf. Tableau I.4) que résultent puits et boîtes quantiques. Les boîtes nécessitent d'ailleurs pour qu'elles puissent apparaître 'spontanément' un certain désaccord de maille. Nous allons cependant voir au chapitre suivant, en analysant les différents modes de relaxation, que ce paramètre n'est pas suffisant pour rendre compte de l'apparition (ou non) des boîtes.

Références bibliographiques du chapitre I

- [Bach-99] G. Bacher, R. Weigand, J. Seufert, V.D. Kulakovskii, N.A. Gippius, A. Forchel, K. Leonardi, D. Hommel, «*Biexciton versus exciton lifetime in a single semiconductor quantum dot*», Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 4417-4420.
- [Beso-01] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, H. Mariette, «*Acoustic phonon broadening mechanism in single quantum dot emission*», Phys. Rev. B 63 (2001) 155307-1~5.
- [Beso-01T] L. Besombes, «*Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (9 octobre 2001).
- [Chan-01] J.H. Chang, J.S. Song, K. Godo, M.Y. Shen, T. Goto, T. Yao, «*ZnCdTe/ZnTe/ZnMgSeTe quantum well structures for the application to pure-green light-emitting devices*», Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 566-568.
- [Ding-74] R. Dingle, W. Wiegmann, C.H. Henry, «*Quantum states of confined carriers in very thin AlGaAs-GaAs-AlGaAs heterostructures*», Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 827-830.
- [Feld-88] R.D. Feldman, R.F. Austin, P.M. Bridenbaugh, A.M. Johnson, W.M. Simpson, B.A. Wilson, C.E. Bonner, «*Effects of Zn to Te ratio on the molecular-beam epitaxy growth of ZnTe on GaAs*», J. Appl. Phys. 64 (1988) 1191-1195.
- [Furd-88] J.K. Furdyna, «*Diluted magnetic semiconductors*», J. Appl. Phys. 64 (1988) R29-64.
- [Gold-85] L. Goldstein, F. Glas, J.-Y. Marzin, M.N. Charasse, G. Leroux, «*Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices*», Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 1099-1101.
- [Harr-81] J.J. Harris, B.A. Joyce, P.J. Dobson, «*Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by MBE*», Surface Sci. 103 (1981) L90-L96.
Premier article publié sur les oscillations RHEED : '*intensity modulation with a period equal to the monolayer deposition time of the GaAs*'. La présence d'étain ne jouait toutefois pas un grand rôle cf. le papier de C.E.C. Wood de la même année... Wood qui découvrit le premier ces oscillations aux Philips Research Lab. (dont viennent justement Harris, Joyce et Neave) : '*unpublished work, 10-12 August 1977*' [Wood-81] et ce sur surfaces GaAs tant dopées à l'étain que non (quoique dans ce cas les oscillations aient été moindre).
- [Hart-96] J.-M. Hartmann, J. Cibert, F. Kany, H. Mariette, M. Charleux, P. Alleyson, R. Langer, G. Feuillet, «*CdTe/MgTe heterostructures : Growth by atomic layer epitaxy and determination of MgTe parameters*», J. Appl. Phys. 80 (1996) 6257-6265.
- [Jani-95] E. Janik, E. Dynowska, J. Bak-Misiuk, M. Leszcynski, W. Szuszkiewicz, T. Wojtowicz, G. Karczewski, A.K. Zakrzewski, J. Kossut, Thin Solid Films 267 (1995) 74.
- [Joyc-86] B.A. Joyce, P.J. Dobson, J.H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P.K. Larsen, B. Bölger, «*Rheed studies of heterojunction and quantum well formation during MBE growth – from multiple scattering to band offsets*», Surface Sci. 168 (1986) 423-438.

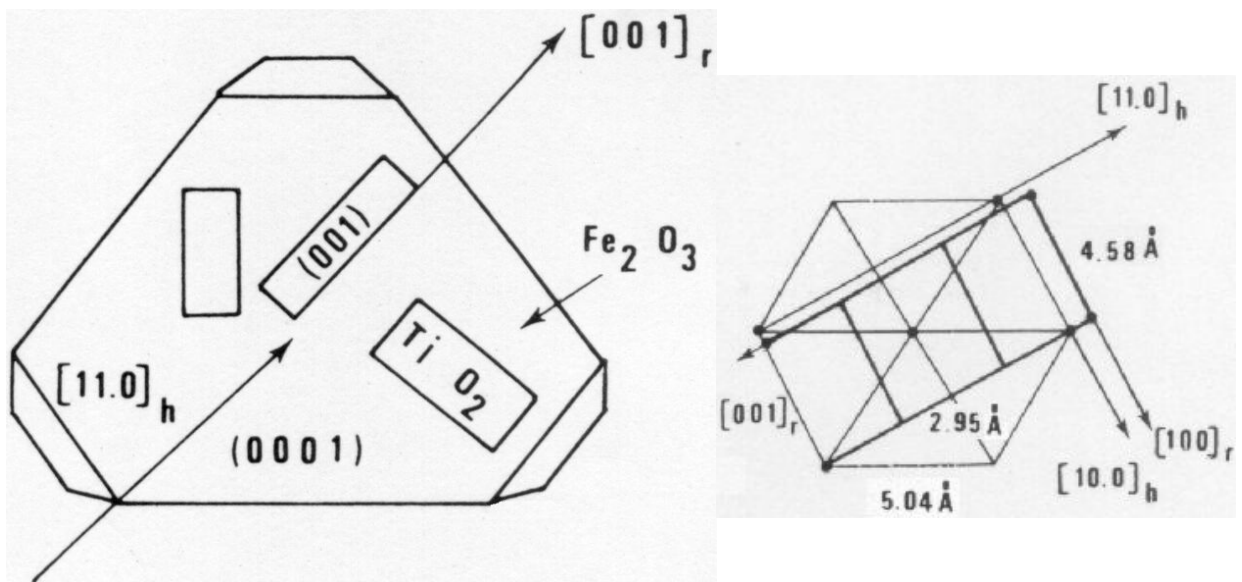
- [Klud-02] M. Klude, G. Alexe, C. Kruse, T. Passow, H. Heinke, D. Hommel, «*500-560 nm laser emission from quaternary CdZnSSe quantum wells*», phys. stat. sol. (b) 229 (2002) 935-942.
- [Kost-69] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz, «*Properties of the thirty-two points groups*», Massachusetts Institute of Technology (1969).
- [Land-82] Landolt-Börnstein, «*Semiconductors, physics of II-VI and I-VII compounds*», Springer-Verlag (Berlin-1982), vol. III/17b : CdTe p.225, ZnTe p.157.
- [Liu-02] X. Liu, U. Bindley, Y. Sasaki, J.K. Furdyna, «*Optical properties of epitaxial ZnMnTe and ZnMgTe films for a wide range of alloy compositions*», J. Appl. Phys. 91 (2002) 2859-2865.
- [Mari-80] H. Mariette, J. Chevallier, P. Leroux-Hugon, «*Local-environment effect on the nitrogen bound state in GaAs_{1-x}P_x alloys : experiments and coherent-potential approximation theory*», Phys. Rev. B 21 (1980) 5706.
- [Mark-95] I.V. Markov, «*Crystal growth for beginners*», World Scientific, New York (1995).
- [Marz-94] J.-Y Marzin, J.-M Gérard, A. Izrael, D. Barrier and G. Bastard, «*Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs*», Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 716-719.
- [Neav-85] J.H. Neave, P.J. Dobson, B.A. Joyce, J. Zhang, «*Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces –a new approach to surface diffusion measurements*», Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 100-102.
- [Päss-99] R. Pässler, «*Parameter sets due to fittings of the temperature dependencies of fundamental bandgaps in semiconductors*», phys. stat. sol. (b) 216 (1999) 975-1007; «*Temperature dependence of exciton peak energies in multiple quantum wells*», J. Appl. Phys. 83 (1998) 3356-3359.
- [Phil-70] J.C. Phillips, «*Ionicity of the chemical bond in crystals*», Rev. Mod. Phys. 42 (1970) 317-356.
- [Roya-28] M.L. Royer, «*Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes*», Bull. Soc. Fr. Minéralogie, librairie Masson et Cie (Paris) Tome 51 (1928) 7-156.
- [Tata-94] S. Tatarenko, B. Daudin, D. Brun, «*Sublimation mechanisms of (100) and (111) CdTe*» Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 734-736.
- [Tata-95] S. Tatarenko, B. Daudin, D. Brun-Le Cunff, «*Zn et Te desorption from the (100) ZnTe surface*» Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1773-1775.
- [Wood-81] C.E.C. Wood, «*RED (Reflection Electron Diffraction) intensity oscillations during MBE of GaAs*», Surface Sci. 108 (1981) L441-L443 ; réponse des intéressés à cet article : J.J. Harris, B.A. Joyce, P.J. Dobson, «*Comments on 'RED intensity oscillations during MBE of GaAs'*», Surface Sci. 103 (1981) L444-L446.

[Yu-99] P.Y. Yu, M. Cardona, «*Fundamentals of semiconductors*», Springer 2nd édition (1999) 66.



Chapitre II

Mécanismes de relaxation des contraintes hétéroépitaxiales



*Exemple d'hétéroépitaxie naturelle : l'accolement du rutile (TiO_2) sur l'hématite (Fe_2O_3)
—maille (1×3) du rutile, quadratique, superposée à la $(1 \times \sqrt{3})$ de l'hématite, rhomboédrique—
d'après [Kern-78].*

Chapitre II. Mécanismes de relaxation des contraintes hétéroépitaxiales

II.1. L'hétéroépitaxie

II.1.a. Introduction

Frankenheim fut, sinon le premier, parmi les premiers à rapporter en 1836 l'observation expérimentale du phénomène d'hétéroépitaxie. Il constata en effet que la cristallisation d'un sel sur un amorphe –une plaquette de verre en l'occurrence– se faisait complètement indépendamment de celui-ci (*«Ein Salztropfen, der auf einer Glasplatte verdampft, läßt Krystalle zurück (...). Die Fläche, mit der sich die Krystalle auflegen, ist sehr constant. Sie ist unabhängig von der Stellung des Glases, sie mag horizontal oder vertical seyn (...). Sie ist bei Porcelan und Weingeist wie beim Glase»*), tandis que sur un solide non plus amorphe mais lui aussi cristallin, le sel cristallisait avec cette fois-ci une orientation liée à celle du cristal support –ou substrat– (*«Nimmt man einen krystallisirten Körper, ein Blättchen Glimmer, Gyps, Flussspath zur Unterlage, so wird die Berührungsfläche und die Ausbildung zuweilen, die Lage der Seitenflächen in der Regel von den Krystallflächen des Objectträgers abhängig»*) [Frnk-36].

Royer constata pour sa part que *«la différence permise dans les dimensions des deux réseaux qui s'accrochent varie suivant les différentes espèces et peut atteindre jusqu'à environ 15% du paramètre (de maille) de l'un des deux sels*»* [Roya-28].

* ce n'était à l'époque encore ni des métaux ni encore moins des semiconducteurs...

Qu'en est-il alors de la qualité cristalline de la couche ainsi épitaxiée puisque le moindre désaccord de maille se chiffre rapidement en contraintes mécaniques énormes qu'il va bien falloir que la couche relaxe d'une façon ou d'une autre ?

Cette notion de qualité cristalline est devenue cruciale pour la réalisation de nanostructures semiconductrices –puits (cf. Fig. II.1) et boîtes– cohérentes, c'est-à-dire exemptes de défauts structuraux tels les dislocations, véritables pièges recombinants pour les porteurs.

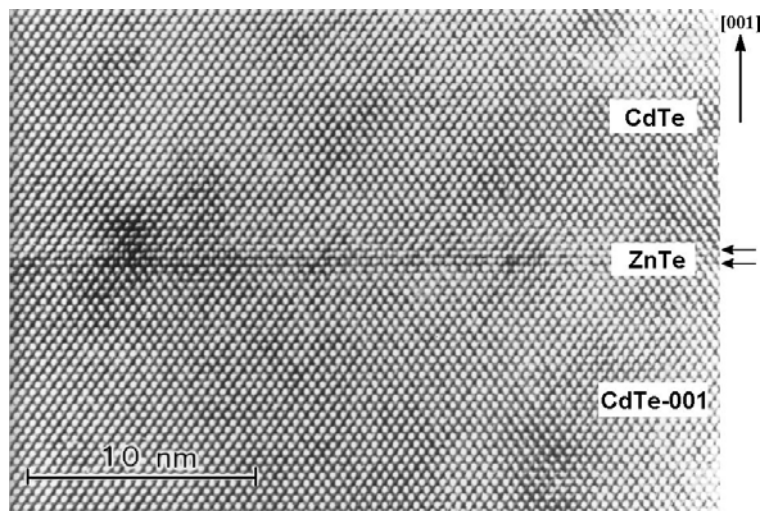


Fig. II.1. Puits quantique cohérent de 2 MC de ZnTe (les flèches pointent les interfaces) dans CdTe orienté (001) (image HRTEM dans la direction $\langle 110 \rangle$, [Joun-94]).

Si la relaxation des contraintes hétéroépitaxiales est inévitable, la compréhension de ses mécanismes doit permettre de favoriser la relaxation *élastique* avec développement de surface libre (permettant justement de former des boîtes quantiques cohérentes) sur la relaxation *plastique* avec formation de dislocations...

En passant des colonnes atomiques de la figure précédente à de simples bulles, l'origine et la nature des contraintes liées à l'hétéroépitaxie peuvent être illustrées en quelques images, Fig. II.2 à 4 (d'après [Matt-75]) :

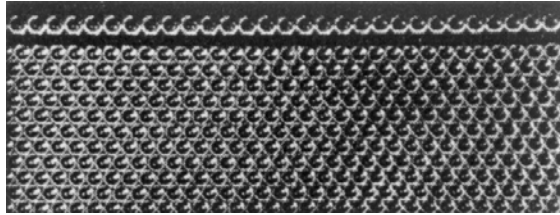


Fig. II.2. Rangée de grosses bulles (29) –l'analogue du matériau allant constituer la future 'monocouche'– séparée d'un radeau –l'analogue du substrat– de plus petites bulles (32). Le désaccord entre bulles du radeau et de la rangée est de $(29-32)/32$, soit environ -10% (le signe '-' traduit le fait que les bulles de la rangée soient plus grosses que celles du radeau).

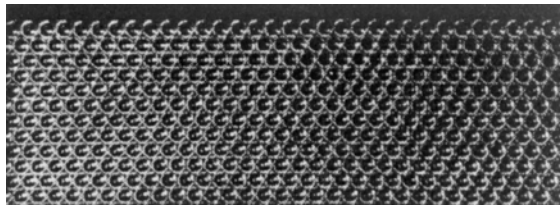


Fig. II.3. La même rangée, totalement déformée après son accollement au radeau. La déformation en compression des bulles de la rangée lui permet d'accommoder élastiquement la totalité du désaccord rangée/radeau (c'est l'équivalent de l'épitaxie cohérente).

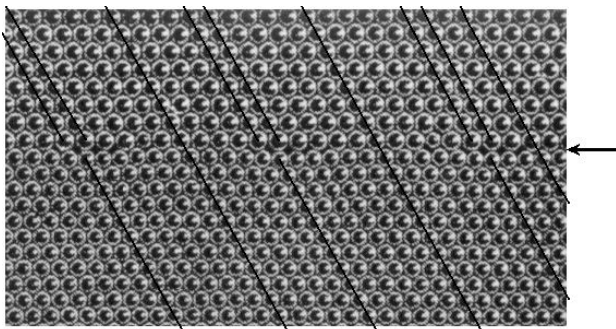


Fig. II.4. L'accolement de deux radeaux de bulles, l'un composé de grosses bulles, l'autre de plus petites, aboutit à une interface fautée (pointée par la flèche) de part et d'autre de laquelle on retrouve respectivement 29 et 32 bulles. Si le désaccord entre bulles des deux radeaux est le même qu'auparavant ($\approx 10\%$), il est cette fois-ci accommodé non plus élastiquement mais plastiquement par des fautes d'empilement à l'interface (cf. lignes discontinues dont le 'cœur' est l'analogue, ici à deux dimensions, d'une dislocation de désaccord à l'interface relaxée couche-substrat).

II.1.b. Considérations d'énergies de surface

Aux tout premiers instants de la croissance épitaxiale, le rapport surface sur volume de la couche épitaxiée est très grand ; les considérations relatives aux énergies de surface piment donc sur celle d'énergie élastique emmagasinée en volume.

Soient γ_s l'énergie de surface du substrat, γ celle du film (ces énergies sont typiquement de l'ordre du Joule par m²) et γ_i celle de l'interface film/substrat.

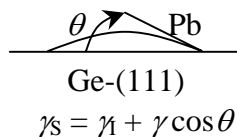
Considérons le bilan d'énergie de surface, $\Delta\gamma$, entre un film bidimensionnel (2D) qui s'étendrait sur tout le substrat : $\gamma^{2D} = \gamma_i + \gamma$, et un ensemble tridimensionnel d'îlots (3D) qui n'en couvriraient que la moitié : $\gamma^{3D} = \frac{1}{2} (\gamma_s + \gamma_i + \gamma)$, on a alors le bilan suivant :

$$\Delta\gamma = \gamma^{3D} - \gamma^{2D} \approx \frac{1}{2} (\gamma_s + \gamma_i + \gamma) - (\gamma_i + \gamma) = \frac{1}{2} (\gamma_s - \gamma_i - \gamma)$$

c'est donc la différence $\gamma_s - \gamma_i - \gamma$ qui va conditionner, dès les premiers instants, le mode de croissance :

- Si $\Delta\gamma > 0$, soit un coût en énergie pour pouvoir passer 3D : $\gamma^{3D} > \gamma^{2D}$ ($\gamma_s > \gamma_i + \gamma$), la couche déposée va intégralement recouvrir le substrat afin d'abaisser l'énergie de surface de l'ensemble. On parle alors de *mouillage* du substrat par la couche ce qui, si le désaccord de maille couche-substrat n'excède pas typiquement dix pour-cents, donne lieu à la croissance épitaxiale 2D-*cohérente* (notée 2D par la suite), dite aussi Frank-van der Merwe [Fran-49], cf. Fig. II.7. Il faut noter qu'à ce stade de la croissance, l'énergie élastique emmagasinée n'est en effet pas suffisante pour former des dislocations (assez coûteuses en énergie) ; la croissance de la couche sur le substrat est donc cohérente.
- A l'inverse, si $\Delta\gamma < 0$, soit un gain en énergie à être 3D plutôt que 2D : $\gamma^{3D} < \gamma^{2D}$ ($\gamma_s < \gamma_i + \gamma$), le système matériau-substrat a intérêt à former *directement* des îlots facettés. La surface est d'emblée 3D-*cohérente* (notée 3D dans ce qui suit) ; c'est le mode de croissance Volmer-Weber, cf. Fig. II.7.

On obtient plutôt des gouttelettes lorsqu'on a affaire à des matériaux qui ont des énergies de surface quasi-isotropes tel le plomb (cf. Fig. II.5, ce qui n'est toutefois pas le cas des semi-conducteurs, très anisotropes...). Dans ce cas, l'angle θ que forme la goutte avec le substrat est relié aux énergies de surface par la relation d'Young :



$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma \cos \theta$$

Fig. II.5. Gouttelette de plomb épitaxiée sur germanium (expérience d'Heyraud et Métois).

N.B. A ces considérations purement énergétiques peuvent s'en ajouter d'autres d'ordre cinétiques : sous certaines conditions de croissance (vitesse, température), un de ces deux modes peut prévaloir alors qu'il ne correspond pas à l'énergie minimale du système à l'équilibre thermodynamique... c'est le cas par exemple lors de l'épitaxie du fer sur substrat de cuivre orienté (001) : de 2D à l'ambiante [Jess-67], il passe 3D à 400°C [Jess-68].

En l'absence de désaccord de paramètre de maille ($\Delta a = 0$) entre la couche et son substrat (on parle alors d'*homoépitaxie*), les modes de croissance 2D ou 3D cohérents décrivent les deux seules morphologies que peut adopter, aux premiers instants, la couche épitaxiée. Mais à moins d'épitaxier une couche sur son propre substrat, il existe toujours un désaccord de maille couche/substrat plus ou moins important...

Plaçons-nous dorénavant dans le cas de l'hétéroépitaxie avec un $\Delta\gamma$ positif et des conditions de croissance qui font qu'il y a effectivement mouillage du substrat par la couche.

Si le désaccord de maille excède la dizaine de pour-cents, la couche ne peut s'épitaxier sur son substrat que si elle présente, sous une autre orientation, un meilleur accord de maille : c'est le cas Fig. II.6 du CdTe qui, sur substrat GaAs orienté (001), adopte l'orientation (111) à cause d'un désaccord de maille $\Delta a_{(001)}/a = -12,8\%$ trop important.

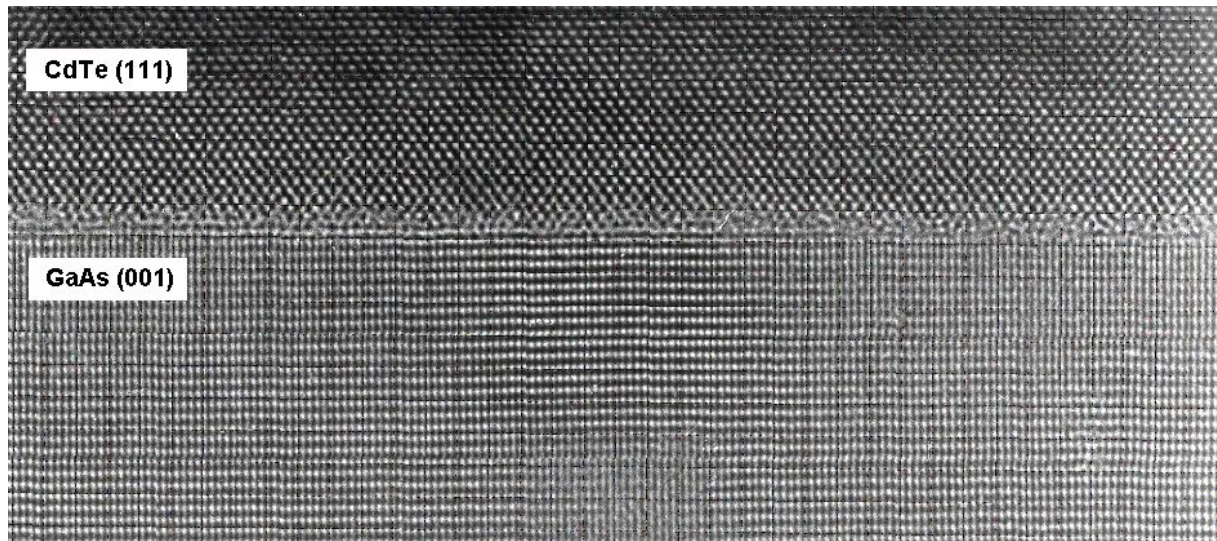


Fig. II.6. Image HRTEM (dans la direction $\langle 112 \rangle$) de l'épitaxie du CdTe ($a = 6,4810 \text{ \AA}$) sur GaAs ($a_s = 5,6533 \text{ \AA}$) orienté-(001) (source : équipe mixte CEA-CNRS Grenoble).

A l'opposé, si le désaccord de maille est minime, de quelques ‰, la couche réplique l'orientation du substrat (on peut d'ailleurs dans ce cas parler d'*épitaxie dégénérée*, l'expression est de Kern); la croissance est 2D-cohérente et se poursuit jusqu'à une relativement grande épaisseur au-delà de laquelle se forment à l'interface des défauts linéaires (dislocations de désaccord en l'occurrence), défauts qui permettent d'accommoder plastiquement une partie de la contrainte élastique accumulée. C'est le mode 2D relaxé par les dislocations de désaccord ('*Misfit Dislocations*' abrégées MD dans tout ce qui suit, d'où le nom '2D-MD' donné à ce mode de croissance) : c'est le cas du Ge répliquant l'orientation (001) d'un substrat de GaAs grâce à un $\Delta a/a$ de seulement $-0,8\%$.

Enfin, si le désaccord de maille est de l'ordre de quelques % (entre typiquement 1 et 10%), le précédent mode de relaxation, *plastique*, rentre en concurrence avec un autre mode qualifié d'*élastique* car il se caractérise non plus par la formation de défauts structuraux mais par l'apparition d'îlots cohérents qui permettent de relaxer la contrainte par leurs faces libres –îlots reposant sur une fine couche de mouillage cohérente elle aussi (on est, rappelons-le, toujours dans le cas où $\Delta\gamma$ est positif)–. Ce dernier mode de croissance, concurrent du 2D-MD, est appelé Stranski-Krastanow (SK) [Stra-38], cf. Fig. II.7.

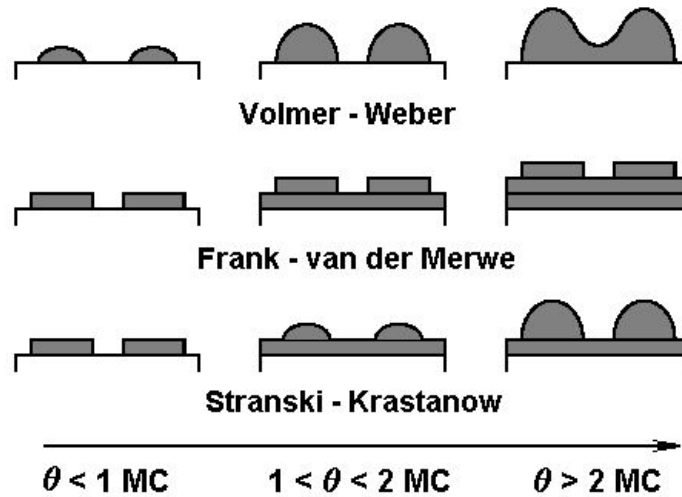


Fig. II.7. Modes de croissance en fonction de la quantité de matière : mode 3D ou Volmer-Weber ($\Delta\gamma < 0$), 2D ou Frank-van der Merwe ($\Delta\gamma > 0$) et enfin Stranki-Krastanow (où $\Delta\gamma > 0$ et $\Delta a/a \geq 1\%$ sont des conditions nécessaires... pas toujours suffisantes).

Pour expliquer l'apparition, avec l'augmentation de la quantité de matière, des modes de croissance relaxés, soit plastiquement (mode 2D-MD), soit élastiquement (mode SK), il faut tenir compte, outre des énergies de surface, de l'augmentation de l'énergie emmagasinée en volume. On pressent que celle-ci sera d'autant plus grande que le désaccord de maille couche-substrat sera important, la couche épaisse et rigide (c'est-à-dire de grand module d'Young).

II.1.c. Énergie emmagasinée en volume

Les contraintes emmagasinées en volume dans la couche épitaxiée sont de deux origines : thermique et élastique.

La prise en compte des contraintes d'origine thermique se fait via le coefficient de dilatation α (K^{-1}) tel que, pour une excursion ΔT en température, $\alpha\Delta T$ soit la déformation correspondante. Le différentiel de déformation thermique entre couche et substrat est généralement négligeable devant la déformation élastique (celle-ci peut s'élever à plusieurs pour-cents alors que celle-là est de l'ordre du pour-mille dans le cas de l'épitaxie du CdTe sur ZnTe avec respectivement $5.10^{-6} K^{-1}$ * et $8.10^{-6} K^{-1}$ et un ΔT d'environ 300 K).

N.B. C'est grâce à leur liaison covalente, plus forte que la métallique, que les semiconducteurs se déforment nettement moins en température que les métaux : le coefficient de dilatation α du silicium vaut par exemple $2,5.10^{-6} K^{-1}$ contre dix fois plus pour l'aluminium...

La contrainte emmagasinée en volume est donc essentiellement d'origine élastique ; elle est due à la différence de paramètre de maille entre les matériaux couche et substrat.

Considérons, dans le cadre du formalisme de l'élasticité linéaire continue, un substrat cubique de paramètre de maille a_S , orienté (001), et un matériau allant constituer la future couche mince, de paramètre de maille à l'équilibre a .

Dans le cas où il est énergétiquement favorable pour la couche de mouiller le substrat, la croissance commence donc par être 2D-cohérente, c'est-à-dire que la couche se déforme totalement de façon élastique pour adopter, dans le plan de croissance, le paramètre de maille a_S du substrat : $a_{//} = a_S$.

La déformation $\varepsilon_{//} = \frac{(a_{//} - a)}{a}$ dans la plan de la couche s'élève donc au désaccord de maille

$\Delta a/a = \frac{(a_S - a)}{a}$; la totalité du désaccord de maille est bien accommodée élastiquement.

La couche est par conséquent en contrainte biaxiale σ comme l'illustre la Fig. II.8 :

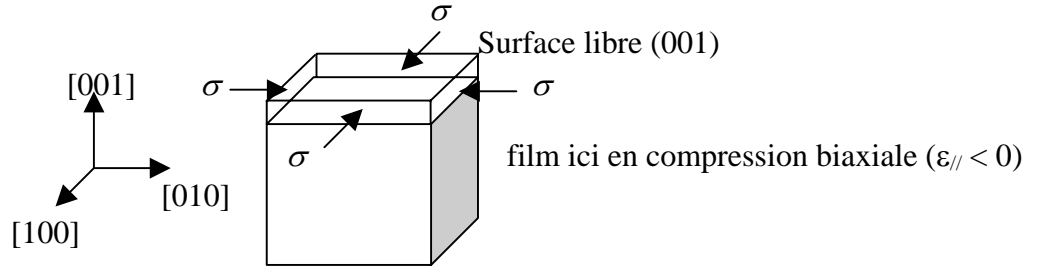


Fig. II.8. Film orienté (001) en contrainte biaxiale sur son substrat.

N.B. $\Delta a/a = \frac{(a_S - a)}{a}$ est la convention adoptée en élasticité où l'on se réfère à la couche contrainte ; il est un autre cas, celui de la microscopie électronique en transmission, où il est plus judicieux de considérer $\Delta a/a_S = \frac{(a_S - a)}{a_S}$ car il est alors plus pratique de se référer au paramètre de maille, inchangé, du substrat.

Dans le cas de l'épitaxie du CdTe sur ZnTe orienté (001), on a un $\Delta a/a$ de $-5,8\%$ (et un $\Delta a/a_S$ de $-6,2\%$) ; le signe de la déformation de la couche renseigne sur son état de contrainte dans le plan de croissance : négatif ici donc en compression (en tension sinon). On remarque que toutes les couches semiconductrices confinantes sont en compression dans leur plan (hormis celles telles ZnTe sur ZnMgTe ou ZnSe/ZnMgSe qui ont du magnésium dans les barrières –ce à cause de l'absence d'orbitales d du Mg–). Ceci tient au fait que l'énergie de bande interdite des semiconducteurs augmente à mesure que leur paramètre de maille décroît puisque c'est le couplage entre atomes qui est responsable de l'ouverture de la bande d'énergie interdite.

La déformation $\varepsilon_{//}$ suivant l'axe d'une contrainte uniaxiale σ_{uni} (en tension, $\sigma_{uni} > 0$, ou en compression, $\sigma_{uni} < 0$) est reliée à celle-ci par la loi de Hooke (cf. annexe élasticité) :

$\varepsilon_{//} = \frac{\sigma_{uni}}{Y}$ où $Y (> 0)$ est le module d'Young du matériau en contrainte uniaxiale (module

d'Young 1D). Quant à la déformation ε_{\perp} dans le plan perpendiculaire à la contrainte, elle est reliée à $\varepsilon_{//}$ par le coefficient de Poisson $\nu (> 0)$ via : $\varepsilon_{\perp} = -\nu\varepsilon_{//}$ (le signe moins illustre l'effet Poisson qui veut que quand on tire sur un élastique, $\varepsilon_{//} > 0$, il se rétrécisse : $\varepsilon_{\perp} < 0$).

Il est important, à ce stade, de mentionner l'anisotropie des propriétés élastiques des corps cristallins (cf. Fig. II.9 et, en annexe élasticité, le coefficient A qui quantifie le degré d'anisotropie). C'est notamment le cas du module d'Young Y et du coefficient de Poisson ν des cristaux cubiques. Pour tous les semi-conducteurs et métaux cubiques, le module d'Young est toujours maximum dans les directions $\langle 111 \rangle$ et minimum suivant les directions $\langle 001 \rangle$ (via $A > 1$, sauf pour le tungstène avec $A_W \approx 1$ et le chrome où $A_{Cr} < 1$). A l'inverse, le coefficient de Poisson $\nu_{\langle 111 \rangle}$ est lui toujours légèrement inférieur à $\nu_{\langle 001 \rangle} \dots$

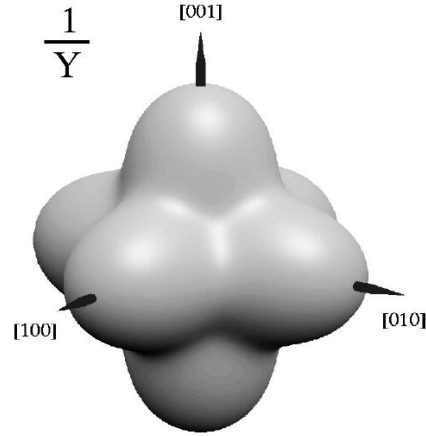


Fig. II.9. *Inverse du module d'Young d'un cristal semiconducteur cubique (IV, III-V, II-VI...) [Shch-99].*

Sous contrainte biaxiale la couche se déforme élastiquement dans son plan de $\varepsilon_{//} = \frac{(a_{//} - a)}{a}$, avec $a_{//} = a_s$, et perpendiculairement à celui-ci de $\varepsilon_{\perp} = \frac{(a_{\perp} - a)}{a}$, cf. Fig. II.10.

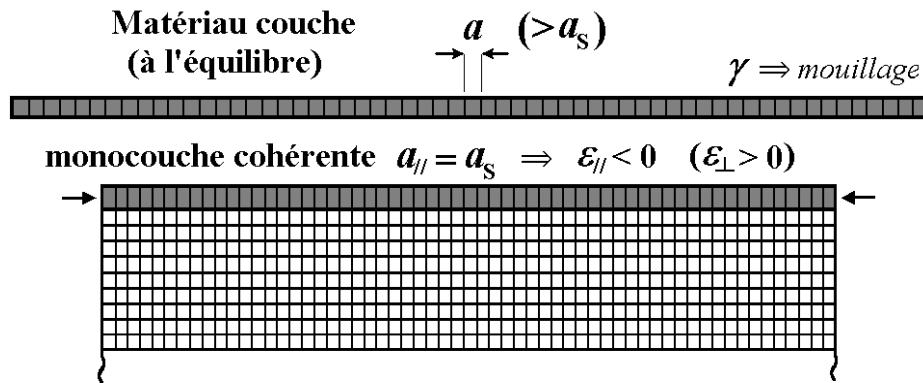


Fig. II.10. *Monocouche déformée de façon cohérente sur le substrat : contrainte en compression dans son plan ($\varepsilon_{//} < 0$) et en extension perpendiculairement ($\varepsilon_{\perp} > 0$).*

N.B. C'est la couche mince qui 'encaisse', sur sa toute petite épaisseur h , toute la contrainte en se déformant, au contraire du substrat dont l'épaisseur, quasi-infinie en comparaison (rapport environ $1:10^6$), lui permet d'accommoder la contrainte sur toute son épaisseur sans se déformer (ou presque cf. équation de Stoney en annexe élasticité). C'est en effet le produit contrainte par épaisseur qui est à considérer ; la contrainte induite dans le substrat est donc infime (ce qui va ultérieurement nous dispenser d'avoir à y considérer l'apparition et le glissement de dislocations).

La loi de Hooke reliant la déformation à la contrainte s'écrit, pour un matériau cubique (faces centrées, centré ou blende), élastiquement anisotrope et pour une contrainte biaxiale σ appliquée dans le plan (001) cf. Fig. II.8 :

en notation matricielle de Voigt (cf. annexe élasticité) :

$$[S_{ij}][\sigma_j] = [\varepsilon_i]$$

$$\underbrace{\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix}} \times \begin{bmatrix} \sigma \\ \sigma \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{//} \\ \varepsilon_{//} \\ \varepsilon_{\perp} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

où $[S_{ij}]$ est le tenseur de souplesse de la couche contrainte avec 3 coefficients indépendants :

$$S_{11} = \frac{1}{Y_{<001>}}, S_{12} = \frac{-\nu_{<001>}}{Y_{<001>}} \text{ et } S_{44} = \frac{1}{\mu_{<001>}}$$

avec $Y_{<001>}$: le module d'Young 1D suivant les directions $<001>$, typiquement 100 GPa,
 $\nu_{<001>}$: le coefficient de Poisson 1D suivant $<001>$, typiquement 1/3 (sans dimension) et
 $\mu_{<001>}$: le module de cisaillement suivant $<001>$.

On en déduit :

- la contrainte biaxiale :

$$\sigma = \frac{1}{S_{11} + S_{12}} \varepsilon_{//} = \frac{Y_{<001>}}{1 - \nu_{<001>}} \varepsilon_{//} = M_{(001)} \varepsilon_{//}$$

où $M_{(001)}$ est le module d'Young de la couche soumise à une contrainte dans son plan (001) ou module biaxial (module d'Young 2D). Dans le cas du CdTe/ZnTe, le module biaxial du CdTe étant d'environ 40 GPa et le désaccord de presque -6%, la contrainte biaxiale résultante est énorme : elle s'élève à presque -2,4 GPa* (en compression),

- et la déformation suivant l'axe de croissance :

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{-2\nu_{<001>}}{Y_{<001>}} \sigma = \frac{-2\nu_{<001>}}{1 - \nu_{<001>}} \varepsilon_{//} = -\rho_{(001)} \varepsilon_{//} \approx -\varepsilon_{//} \text{ via } \nu_{<001>} \approx 1/3$$

où ρ est l'analogie, à 2D, du coefficient de Poisson ν (1D).

Il est important de noter ici le changement de signe entre ε_{\perp} et $\varepsilon_{//}$: une couche en compression dans son plan ($\varepsilon_{//} < 0$) sera donc en tension perpendiculairement à celui-ci ($\varepsilon_{\perp} > 0$) ; c'est l'effet Poisson mentionné plus haut. Dans le cas du CdTe/ZnTe, où $\varepsilon_{//} = -5,8\%$ et via $\nu_{<001>} = 0,412$, $\varepsilon_{\perp} \approx -1,4 \varepsilon_{//}$ soit +8% ! (déformation en l'absence de toute contrainte : $\sigma_z = 0$).

* l'ordre de grandeur de ces contraintes est énorme puisqu'il avoisine la contrainte hydrostatique critique à appliquer au CdTe pour qu'il change de phase : de celle de la blende (ZnS, de coordinence 4) à celle du cinabre (HgS, de coordinence 6) !

La loi de Hooke s'écrit encore : $[C_{ij}][\varepsilon] = [\sigma_i]$
 où $[C_{ij}] = [S_{ij}]^{-1}$ est le tenseur des rigidités de la couche contrainte avec, pour un cubique, encore 3 coefficients indépendants : C_{11} , C_{12} , et C_{44} (contre 5 pour un hexagonal).

On en déduit une nouvelle expression du module biaxial $M_{(001)}$ dans le plan (001) :

$$M_{(001)} = C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}}$$

$$\text{via } \varepsilon_{\perp} = \frac{-2C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{//} \text{ et } \sigma = M_{(001)} \varepsilon_{//}.$$

Plus généralement, pour une orientation quelconque du plan (hkl) dans lequel s'exerce la contrainte biaxiale, le module biaxial $M_{(hkl)}$ d'un cubique vaut [Fitz-91] :

$$M_{(hkl)} = \frac{1}{2}(C_{11} + 2C_{12}) \left(3 - \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} + 2(2C_{44} - C_{11} + C_{12}) \times [(lm)^2 + (mn)^2 + (nl)^2]} \right)$$

où l , m et n sont les cosinus de l'angle que font les axes x , y , z avec la normale au plan (hkl).
 Soit pour l'orientation (001) :

$$lm = mn = nl = 0 \quad \text{d'où } M_{(001)} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11}} = \frac{Y_{<001>}}{1 - \nu_{<001>}},$$

et pour l'orientation (111) :

$$lm = mn = nl = 1/3 \quad \text{d'où } M_{(111)} = \frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})} = \frac{Y_{<111>}}{1 - \nu_{<111>}}.$$

(avec $M_{(111)} > M_{(001)}$ via $A > 1$)

Il est important de remarquer qu'alors que dans les plans (001) et (111) ni le module d'Young Y , ni le coefficient de Poisson ν ne sont isotropes, leur rapport $Y/(1-\nu)$, c'est-à-dire le module biaxial M , lui, l'est ! (cf. Fig. II.11). Attention, ceci ne vaut cependant pas pour toutes les orientations : si $M_{(001)}$ et $M_{(111)}$ sont isotropes dans les plans respectivement (001) et (111), ce n'est toutefois plus le cas pour l'orientation (011) [Nix-89].

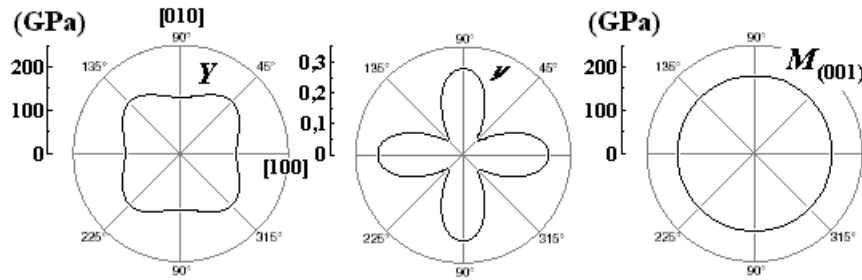


Fig. II.11. *Module d'Young Y , coefficient de Poisson ν et module biaxial M dans le plan (001) du silicium (idem pour les autres cubiques).*

N.B. Pour un matériau de structure hexagonale (α -SiC, α -AlN, α -GaN, α -InN), on a encore :
 $\sigma = M \varepsilon_{//}$ avec, pour l'orientation (0001) —équivalente à la (001) en cubique—,
 $M_{(0001)} = C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}}$ qui dépend de 4 des 5 constantes élastiques hexagonales (et via, en cubique, $C_{33} = C_{11}$ et $C_{13} = C_{12}$ on retrouve alors bien $M_{(001)} = C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}}$).

• **Énergie totale d'un film 2D-cohérent**

L'énergie totale, par unité de surface, $E_{\text{tot.}}$ d'une couche bidimensionnelle, d'épaisseur h , totalement contrainte sur son substrat (épitaxie cohérente) vaut :

$$E_{\text{tot.}}(h) = \frac{1}{2} \left(\sum_i \sum_j C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \right) h + \gamma^{2D} = M \varepsilon_{//}^2 h + \gamma^{2D}$$

où les C_{ij} sont les constantes élastiques de la couche épitaxiée, M son module biaxial, $\varepsilon_{//}$ sa déformation dans le plan ($\varepsilon_{//} = \Delta a/a$ car la couche est cohérente) et γ^{2D} son énergie de surface et d'interface : $\gamma^{2D} = \gamma + \gamma_i$.

L'énergie totale du mode de croissance 2D-cohérent $E_{\text{tot.}}$ se compose donc de deux termes :

- i) l'un d'énergie élastique accumulée en *volume*, proportionnel à l'épaisseur h épitaxiée,
- ii) l'autre d'énergies de *surface* γ et d'*interface* γ_i .

i) C'est le carré de la déformation dans le plan (déformation égale, tant que la couche est cohérente, au désaccord de maille) qui est à l'origine de l'énergie élastique. Son augmentation est proportionnelle à l'épaisseur h épitaxiée et à la rigidité M de la couche. M dépend notablement des matériaux : il est plus grand pour les éléments IV, covalents (Si, Ge), que pour la plupart des composés III-V (nitrures exceptés), et surtout II-VI, iono-covalents donc moins rigides (cf. annexe élasticité). Ainsi, à même épaisseur, l'énergie emmagasinée dans le cas de l'épitaxie cohérente du germanium ($M_{(001)} \approx 138$ GPa) sur silicium est quasiment double de celle du CdTe ($M_{(001)} \approx 39$ GPa) sur ZnTe et ce malgré un désaccord de maille moindre (respectivement 4% contre 5,8%).

ii-a) L'énergie de surface γ est, elle, liée à l'état de contrainte du film, à son orientation cristalline (car elle dépend directement, en première approximation du moins, du nombre des liaisons pendantes) et aux reconstructions de surface qui dépendent des conditions de croissance (comme mis en évidence expérimentalement dans la suite de cette étude).

ii-b) L'énergie γ_i d'interface est liée au mouillage du substrat par la couche. Les matériaux appariés étant toujours chimiquement 'parents' (à anion commun le plus souvent : tellurures, arséniures), sa valeur doit être bien moindre que celle de γ . Cette énergie d'interface γ_i disparaît enfin dans les bilans d'énergie entre configurations où la couche mouillant le substrat demeure cohérente.

Les deux contributions, de volume (i) et de surface (ii-a), peuvent très bien être antagonistes. Ainsi l'orientation (001) est-elle plus favorable que la (111) du point de vue de l'énergie élastique emmagasinée car on a $M_{(001)} < M_{(111)}$ (cf. annexe élasticité), tandis que du point de vue des énergies de surface, on s'attend au contraire à ce que l'orientation (111) soit plus favorable car elle correspond à un plan dense et donc à une seule liaison coupée –contre deux pour l'orientation (001)–.

Il ressort de l'expression de l'énergie totale que pour des épaisseurs épitaxiées h très faibles, l'énergie élastique emmagasinée dans la couche cohérente n'est pas suffisante pour lui permettre de se relaxer en créant des défauts aussi coûteux en énergie que les dislocations (car ce sont des défauts étendus, au contraire des défauts ponctuels, nettement moins onéreux).

La couche croît donc, dans un premier temps, parfaitement cohérente donc contrainte sur le substrat, en en répliquant le paramètre de maille (épitaxie *pseudomorphe*). Mais l'énergie élastique croissant linéairement avec l'épaisseur de la couche ; il ne pourra en être ainsi indéfiniment... d'autant que l'énergie requise pour créer une dislocation ne croît, elle, pas aussi rapidement avec l'épaisseur h . On pressent donc l'existence d'une épaisseur *critique*, h_c^{MD} , à partir de laquelle l'énergie élastique relaxée par la formation de dislocations de désaccord est justement supérieure à celle nécessaire pour les former : c'est le seuil de relaxation plastique au delà duquel la couche a donc énergétiquement intérêt à former des dislocations à l'interface (on parlera alors d'épitaxie *métamorphe*).

Pour une épaisseur h inférieure à h_c^{MD} , la couche déformée de façon pseudomorphe sur le substrat sera donc thermodynamiquement stable.

Au-delà de h_c^{MD} , au contraire, la couche devra, à l'équilibre thermodynamique, commencer à se relaxer pour abaisser son énergie totale.

-
- On peut au passage vérifier, à partir de la formule donnant l'énergie élastique E_{el} en fonction des C_{ij} , que la déformation $\varepsilon_{\perp} = -2C_{12}\varepsilon_{//}/C_{11}$ est bien celle qui permet de minimiser l'énergie élastique accumulée.

On a en effet, en contrainte biaxiale dans le plan (001) :

$$E_{el.}(h) = (C_{11}\varepsilon_{//}^2 + \frac{1}{2} C_{11}\varepsilon_{\perp}^2 + C_{12}\varepsilon_{//}^2 + 2C_{12}\varepsilon_{//}\varepsilon_{\perp})h,$$

$$\text{d'où, via } \left. \frac{\partial E_{el.}}{\partial \varepsilon_{\perp}} \right|_{h, \varepsilon_{//}} = 0,$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{-2C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{//} = -\rho_{(001)} \varepsilon_{//} \text{ CQFD.}$$

- On peut enfin comparer les ordres de grandeur :
 - d'une part les énergies de surface sont de l'ordre du Joule par m² [Mess-81] [Moll-96],
 - d'autre part l'énergie élastique accumulée est, après seulement quelques monocouches, du même ordre (les modules biaxiaux sont aux environs de la centaine de GPa d'où pour un désaccord de maille de 10% et une épaisseur h de 1 nm, soit 3 MC environ, encore une énergie de ≈ 1 J/m²).

A l'échelle nous intéressant pour former des boîtes quantiques (quelques monocouches), ces deux contributions devront donc être prises en compte à part égale...

II.2. Relaxation à l'interface : état de l'art sur la relaxation plastique des contraintes

II.2.a. Les pionniers : Frank et van der Merwe

Frank et van der Merwe [Fran-49] furent les premiers à avoir modélisé, à une dimension, la relaxation plastique d'une (et une seule) monocouche cristalline épitaxiée sur un substrat de paramètre de maille différent. Ils en déduisirent l'ordre de grandeur du désaccord de maille *critique*, la dizaine de %, au-dessous duquel la monocouche se déforme de façon totalement cohérente sur le substrat et au-dessus duquel il lui devient énergétiquement plus favorable de relaxer la contrainte élastique en formant des dislocations de désaccord à l'interface ('*Misfit Dislocations*' abrégées MD dans tout ce qui suit).

Ils prédirent même, pour un désaccord de maille compris entre 9 et 14%, que si la température de croissance était trop basse, la monocouche pouvait être métastable, c'est-à-dire rester cohérente au substrat bien que ce ne soit alors plus le mode de croissance minimisant son énergie.

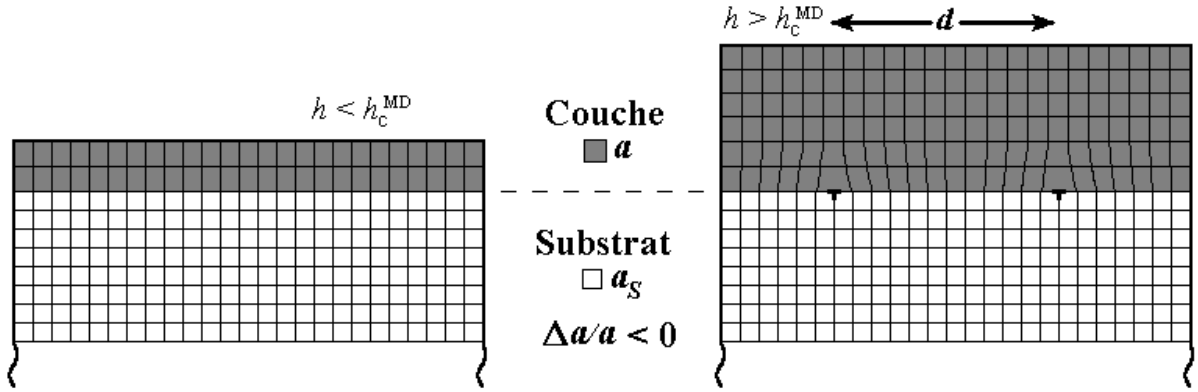


Fig. II.12. Couche mince d'épaisseur h , inférieure à h_c^{MD} , totalement contrainte en compression sur le substrat (substrat beaucoup plus épais, donc ne se déformant pas). Pour $h > h_c^{MD}$: la couche est partiellement relaxée à son interface par des dislocations de désaccord (espacées en moyenne de d).

Ce formalisme, basé sur des considérations de minimisation de l'énergie, fut étendu, une quinzaine d'années plus tard, par van der Merwe au cas d'une couche bidimensionnelle d'épaisseur h (quoiqu'en ne faisant différer les paramètres de maille de la couche et du substrat que suivant une seule direction) [Merw-63]. Soit $E_{int.}$ le coût en énergie pour former à l'interface film/substrat des dislocations de désaccord, on a :

$$E_{int.} \propto \mu_{int.} b |\Delta a/a|$$

où $\Delta a/a$ est le désaccord de maille, $\mu_{int.}$ le module de cisaillement à l'interface couche/substrat (cf. annexe élasticité) et b le module du vecteur déplacement (ou vecteur de Burgers) des dislocations de désaccord.

$E_{int.}$ dont on note qu'il ne dépend pas (encore) de l'épaisseur h épitaxiée. Or on a vu précédemment que l'énergie élastique $E_{él.}$ emmagasinée dans un film totalement cohérent croissait, elle, proportionnellement à l'épaisseur h : $E_{él.}(h) = M(\Delta a/a)^2 h$. Il existe donc une

épaisseur critique, h_c^{MD} , telle que l'énergie élastique stockée soit suffisante pour permettre la relaxation plastique (cf. Fig. II.12) :

$$\text{à } E_{\text{el.}}(h_c^{\text{MD}}) = E_{\text{int.}}$$

d'où une épaisseur critique :

$$h_c^{\text{MD}} \propto \mu_{\text{int.}} b / (M |\Delta a/a|).$$

Il en ressort qualitativement les grandes lignes de la relaxation plastique : à même désaccord de maille $\Delta a/a$, un film rigide (M grand) et possédant une cohésion interfaciale médiocre avec son substrat ($\mu_{\text{int.}}$ petit) se relaxera pour une épaisseur moindre qu'un film plus accommodant et possédant une liaison interfaciale plus forte.

C'est à la même époque que Matthews détecta les premières dislocations de désaccord à l'interface du système PbS-PbSe (1961).

Si l'approche de van der Merwe, basée sur des considérations de minimisation de l'énergie, s'est avérée relativement fructueuse pour les forts $\Delta a/a$, c'est-à-dire les faibles épaisseurs critiques (Matthews puis Jesser montrèrent en effet que dans les cas d'épitaxie de l'Au/Pd : $\Delta a/a = 4,6\%$, Fe/Cu : $1,6\%$ et Co/Cu : $2,4\%$ la théorie de van der Merwe était en bon accord), pour les couches moins fortement désaccordées (par exemple Ge sur GaAs-(001)) elle n'est plus aussi bonne : elle sous-estime notablement l'épaisseur critique [Fitz-91] et ne fait en plus aucune hypothèse sur les mécanismes d'apparition des défauts.

II.2.b. Les mécanismes de la relaxation plastique

Matthews [Matt-66] et Jesser [Jess-67] furent les premiers à considérer les mécanismes de formation des dislocations de désaccord : ils suggérèrent que les dislocations traversantes ('*Threading Dislocations*', abrégées TD dans ce qui suit), naturellement présentes dans le substrat et donc répliquées dans la couche épitaxiée, y demeurent jusqu'à l'épaisseur critique où elles commencent alors, sous l'effet de la contrainte, à glisser latéralement suivant les plans $\{111\}$ jusqu'à l'interface pour y créer une portion de dislocation de désaccord (cf. Fig. II.13).

On remarquera au passage que l'énergie d'activation requise pour créer ces portions de dislocations est relativement faible puisque les dislocations traversantes sont préexistantes dans le substrat.

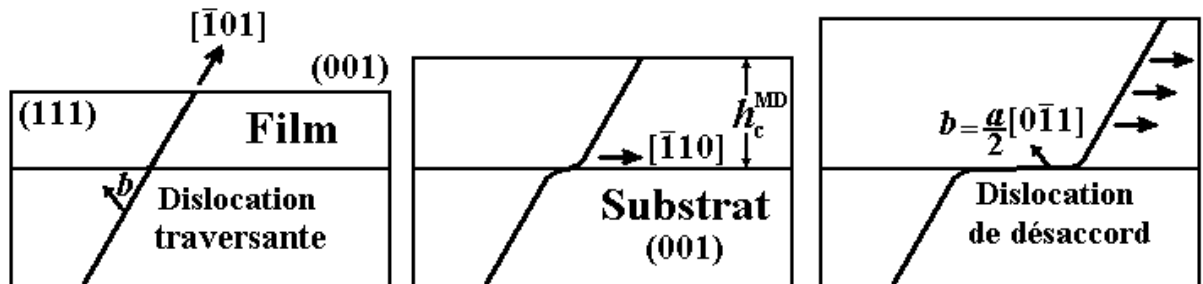


Fig. II.13. Mécanisme de formation, à épaisseur h croissante, d'une portion de dislocation de désaccord à l'interface couche/substrat par glissement, dans le plan (111), d'une dislocation traversante provenant du substrat orienté (001)-.

Les premières observations de réseaux de dislocations de désaccord aux interfaces furent faites en microscopie électronique en transmission (TEM) par Matthews sur le système Au sur Ag orienté (001) : $\Delta a/a = -0,2\%$ [Matt-66] puis Jesser et Matthews sur les systèmes γ -Fe sur Cu-(001) : $\Delta a/a = +1,6\%$ [Jesser-67], Co/Cu-(001) : $+2,4\%$ et Cr/Ni-(001) : $-3,1\%$ [Jesser-68]. Pour tous ces métaux cubiques faces centrées (c.f.c.) orientés (001), les dislocations de désaccord formaient, à l'interface, un réseau carré suivant les directions $\langle 110 \rangle$ (cf. Fig. II.14).

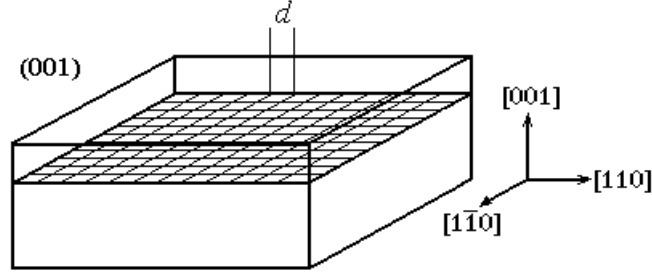


Fig. II.14. Interface (001) relaxée par un réseau carré de dislocations de désaccord suivant les directions $\langle 110 \rangle$.

Dans les mailles c.f.c., diamant et blende (2 c.f.c. imbriquées), les vecteurs déplacement ou de Burgers \mathbf{b} des dislocations sont du type : $a/2 \langle 110 \rangle$ i.e. leur norme b vaut $a/\sqrt{2}$, soit la plus petite distance entre atomes dans le plan (001).

Quel que soit le signe du désaccord de maille, on a l'égalité suivante : $|\Delta a/a| = |\varepsilon_{//}| + \delta$, où $\varepsilon_{//}$ est la déformation élastique dans le plan du film et δ quantifie la relaxation plastique via $\delta = b_{\text{eff}}/d$ où d est la distance moyenne entre dislocations de désaccord et b_{eff} la composante coin de la projection du vecteur de Burgers sur l'interface car seule cette composante relaxe effectivement la contrainte (la composante orthogonale, dite vis, ne permet pas de relaxer).

Tant que le film est totalement cohérent, la déformation dans son plan est rigoureusement égale au désaccord de maille : $\varepsilon_{//} = \Delta a/a$ i.e. $\delta = 0$ (distance d infinie entre dislocations). L'introduction des dislocations de désaccord 'soulage' la déformation de δ :

$$|\varepsilon_{//}| = |\Delta a/a| - \delta.$$

Pour l'orientation (001), la plus fréquemment étudiée, les dislocations de désaccord qui permettent de relaxer le maximum de contrainte élastique à l'interface sont les dislocations coin (appelées ainsi car l'angle θ qu'elles forment avec leur vecteur déplacement \mathbf{b} vaut 90°), dislocations dont le vecteurs de Burgers \mathbf{b} est dans le plan de l'interface, d'où un b_{eff} égal à la norme de \mathbf{b} soit $a/\sqrt{2}$; tout le déplacement sert alors à relaxer la contrainte. Mais le phénomène de glissement, dont on a vu qu'il était nécessaire à la formation des dislocations de désaccord à l'interface (cf. Fig. II.15), se fait pour les cristaux cubiques (c.f.c., diamant et blende) suivant les plans denses $\{111\}$ et les dislocations coin ne peuvent glisser suivant ces plans-là.

A noter que c'est l'intersection de ces plans $\{111\}$ avec l'interface (001) qui donne les directions $\langle 110 \rangle$ observées au TEM par Matthews et Jesser.

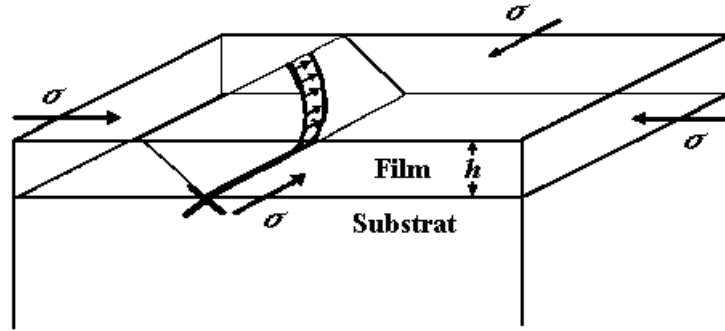


Fig. II.15. Glissement dans un plan $\{111\}$, sous l'effet de la contrainte σ , d'une dislocation traversante déposant à l'interface une portion grandissante de dislocation de désaccord (d'après [Nix-89]).

Parmi les dislocations qui peuvent glisser suivant ces plans denses $\{111\}$, ce sont les dislocations 60° (cf. Fig. II.16) qui permettent de relaxer le maximum de contrainte et ce malgré le fait que la seule la composante coin de leur vecteur de Burgers projeté sur l'interface y contribue : on a alors $b_{\text{eff}}/b = 50\%$ (cf. Fig. II.16), toujours avec $b = a/\sqrt{2}$. Ces dislocations 60° ont leur vecteur de Burgers incliné à 45° de l'interface (001).

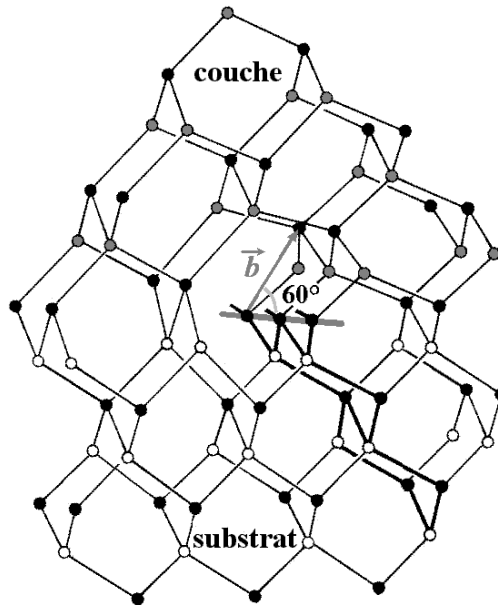


Fig. II.16. Dislocation 60° (angle entre le vecteur de Burgers b et la ligne de dislocation horizontale, matérialisée en gris) à l'interface couche/substrat-(001), en gras : demi-plan cristallin dans le substrat cf. Fig. II.12 (d'après [Horn-58]).

Les liaisons pendantes le long de la ligne de dislocation, Fig. II.16, font de ce défaut un piège recombinant pour les porteurs (quoique «la disposition des atomes le long d'une dislocation ne soit [toutefois] pas connue ; pour la trouver, il faudrait faire un calcul difficile de mécanique quantique» Read, 1957).

II.2.c Modèle de Jesser et Matthews (approche par les forces)

Pour déduire l'épaisseur critique entre les modes cohérent et relaxé plastiquement, Jesser et Matthews [Jess-67] puis Matthews, Mader et Light [Matt-70] équilibrèrent la force de Peach-Koehler F_{TD} liée au champ de contrainte s'exerçant sur la dislocation traversante avec la tension de ligne F_{MD} associée à la création d'une portion de dislocation de désaccord à l'interface.

Considérons une dislocation traversant la couche épitaxiée. Son glissement est gouverné par la composante de la contrainte agissant dans la direction de glissement. Cette composante effective est donnée par :

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma \cos \lambda \cdot \cos \phi$$

où $\cos \lambda \cdot \cos \phi$ est le facteur de Schmid avec λ l'angle entre le vecteur de Burgers et la perpendiculaire sur la surface à l'intersection du plan de glissement avec ladite surface et ϕ l'angle entre la surface et la normale au plan de glissement (cf. Fig. II.17).

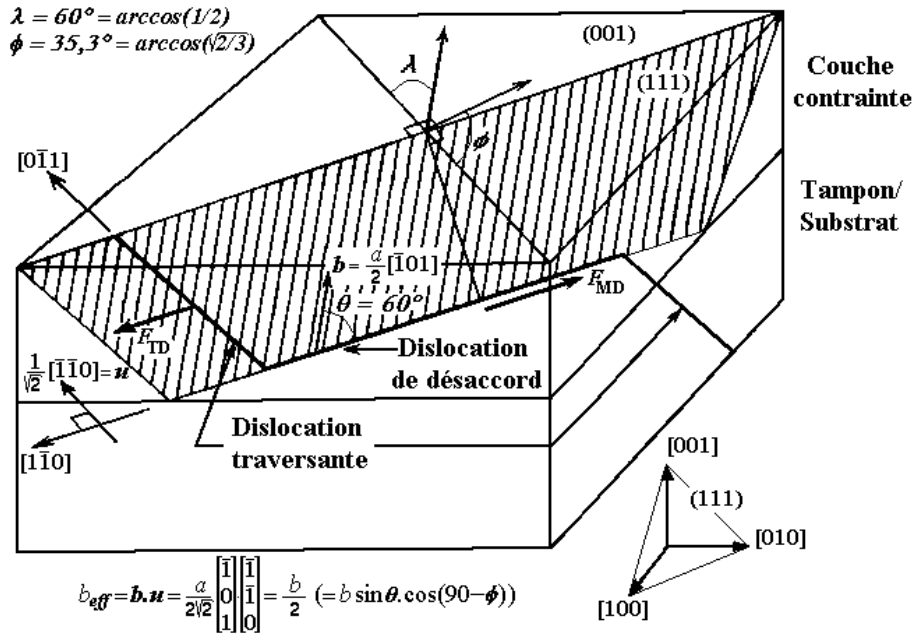


Fig. II.17. Mécanisme de formation à l'interface couche/substrat d'une dislocation de désaccord de type 60° à partir du glissement d'une dislocation traversante (d'après [Fitz-91]).

La force, par unité de longueur, s'exerçant sur la dislocation traversante est alors :

$$F_{\text{eff}} = \sigma_{\text{eff}} b = \sigma \cos \lambda \cdot \cos \phi b,$$

$$\text{où } \sigma = M \varepsilon_{//} = M |\Delta a / a| \text{ (à } h < h_c^{\text{MD}} \text{)} \\ \text{avec } M = Y / (1 - \nu).$$

Si, en plus, l'hypothèse d'isotropie de la couche est faite : $Y = 2\mu(1+\nu)$ avec μ son module de cisaillement, on a donc :

$$F_{\text{eff}} = 2\mu \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} |\Delta a/a| b \cos \lambda \cos \phi.$$

La force totale s'exerçant au point d'émergence de la dislocation traversante (TD) avec l'interface s'obtient en multipliant F_{eff} par la longueur de la dislocation : $h/\cos \phi$ (d'autant plus grande que le plan de glissement est incliné) :

$$F_{\text{TD}}(h) = 2\mu \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} |\Delta a/a| b h \cos \lambda.$$

A l'épaisseur critique h_c , cette force F_{TD} est équilibrée par la tension de ligne F_{MD} associée à la création d'une portion de dislocation de désaccord (MD) à l'interface :

$$F_{\text{TD}}(h_c^{\text{MD}}) = F_{\text{MD}},$$

avec une tension F_{MD} indépendante, dans un premier temps, de h (Cottrell, 1953) :

$$F_{\text{MD}} \approx \mu_{\text{int.}} b^2/2$$

avec $\mu_{\text{int.}}$ le module de cisaillement à l'interface.

Soit une épaisseur critique en :

$$h_c^{\text{MD}} \approx \frac{\mu_{\text{int.}} b(1-\nu)}{4\mu |\Delta a/a| (1+\nu) \cos \lambda}$$

équation de Jesser pour une couche isotrope [Jesser-67]

(se simplifiant encore davantage pour $\mu_{\text{int.}} = \mu$).

La variation de l'épaisseur critique h_c^{MD} en fonction du désaccord de maille $|\Delta a/a|$ est reportée Fig. II.18 dans les cas isotrope et anisotrope (où M remplace son approximation en $2\mu \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)}$).

Trois ans plus tard, Matthews tiendra en plus compte de l'épaisseur h du film dans l'expression de la tension de ligne F_{MD} :

$$F_{\text{MD}}(h) = \frac{\mu b^2 (1-\nu \cos^2 \theta)}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{h}{\beta b} \right)$$

où θ est l'angle que forme le vecteur de Burgers avec la ligne de dislocation (90° pour une dislocation coin, 0° pour une dislocation vis et 60° pour une dislocation 60° cf. Fig. II.16 et 17), μ le module de cisaillement de la couche (quoiqu'il faudrait en toute rigueur encore considérer $\mu_{\text{int.}}$, module de cisaillement à l'interface couche-substrat) et βb le rayon de coupure interne (rayon de cœur) de la dislocation, originellement pris égal à b (soit $\beta = 1$), ce qui ne sera pas sans limiter considérablement la portée du modèle initial de Matthews...

A l'épaisseur critique plastique h_c^{MD} , on a encore :

$$F_{\text{TD}}(h_c^{\text{MD}}) = F_{\text{MD}}(h_c^{\text{MD}}), \text{ soit :}$$

$$\frac{h_c^{\text{MD}}}{\ln\left(\frac{h_c^{\text{MD}}}{b}\right)} = \frac{b(1-\nu \cos^2 \theta)}{8\pi \left|\frac{\Delta a}{a}\right| (1+\nu) \cos \lambda}$$

c'est l'équation originelle de Matthews ($\beta = 1$) pour une couche isotrope [Matt-70].

Notons que Matthews introduisit aussi dans son modèle la possibilité de prendre en compte la cinétique de propagation des dislocations via la force de Peierls F_P s'opposant au glissement des dislocations, force activée thermiquement, telle que $F_{\text{TD}} = F_{\text{MD}} + F_P$. Si la prise en compte de cette force affecte l'efficacité de la relaxation plastique, elle est cependant sans influence sur le seuil plastique h_c^{MD} qui demeure inchangé [Matt-70].

Pour une épaisseur h inférieure à h_c^{MD} , la couche demeurera totalement contrainte, tandis que pour $h > h_c^{\text{MD}}$, elle pourra commencer à relaxer plastiquement.

Cette équation implicite possède deux racines dont une seule, celle qui décroît à mesure que le désaccord de maille croît, a le sens physique d'une épaisseur critique. Cette solution, h_c^{MD} , est reportée Fig. II.18 en fonction du désaccord de maille pour la relaxation permise par un réseau carré de dislocations 60° ($\theta = 60^\circ$) avec $\lambda = 60^\circ$ (cf. Fig. II.17 et non 45° comme dans l'article originel de Matthews) et avec les paramètres $b = a/\sqrt{2}$ et ν du CdTe considéré comme élastiquement isotrope (...).

L'équation de Matthews : $\frac{h_c^{\text{MD}}}{\ln\left(\frac{h_c^{\text{MD}}}{\beta b}\right)} = C > 0$, a pour plus petite solution (racine double) :

$$h_c^{\text{MD}}_{\text{min.}} = \beta b e,$$

avec e le nombre d'Euler (2,718...)

on en déduit, toujours pour un réseau de dislocations 60° et un matériau isotrope, le désaccord de maille maximum correspondant :

$$|\Delta a/a|_{\text{max.}} = \frac{(1-\nu/4)}{4\pi\beta e(1+\nu)},$$

de l'ordre de seulement 2% pour $\beta = 1$ (dont le sens physique va être discuté).

Au-delà de ce désaccord max., l'équation de Matthews ne relie tout simplement même plus $|\Delta a/a|$ à h_c^{MD} ...

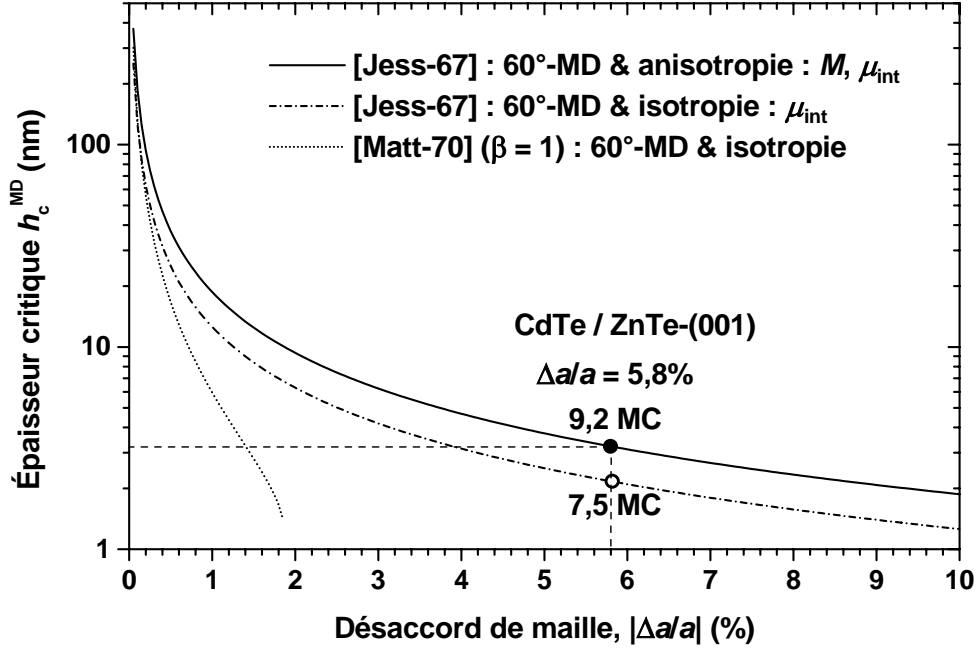


Fig. II.18. Épaisseurs critiques plastiques h_c^{MD} en fonction du désaccord de maille calculées par respectivement Jesser en 1967 (cas isotrope et anisotrope reportés) et Matthews en 1970 en prenant en compte la relaxation permise par des dislocations 60° ($\cos\lambda = 1/2$) et, par exemple, les paramètres du CdTe sur ZnTe-(001) : $\nu_{CdTe} = 0,41$, $b = 0,458$ nm, $M_{(001)} = 39,2$ GPa, $\mu_{<110>[111]}_{CdTe} = 12,2$ GPa et, via $\mu_{ZnTe} = 20,6$ GPa, $\mu_{int.} \approx 16$ GPa (les modules de cisaillement considérés sont ceux suivant les axes $<110>$ et dans les plans de glissement $\{111\}$ [Fitz-91], et non $C_{44} (= S_{44}^{-1})$ qui donne le cisaillement suivant les directions $<100>$).

Si le modèle de Jesser donne déjà, Fig. II.18, le bon ordre de grandeur pour l'épaisseur critique h_c^{MD} du CdTe/ZnTe (observée autour de 5 MC cf. ult.), l'équation originelle de Matthews (1970, $\beta = 1$) n'est, elle, même plus définie ! Il faut dire, à sa décharge, qu'elle a d'abord été développée pour les systèmes très peu désaccordés tel Ge sur GaAs-(001) avec un $\Delta a/a$ de seulement -0,8‰ et donc, au final, une épaisseur critique h_c^{MD} très grande devant b . Au contraire, lorsque h_c^{MD} tend vers b c'est-à-dire que le désaccord de maille augmente, l'équation originelle de Matthews sous-estime notablement h_c^{MD} jusqu'à même devenir caduque au-delà de 2% de désaccord (cf. page précédente $\Delta a/a_{max.} = 2\%$ pour $\beta = 1$). Imposer pour β une valeur de 1 dans l'expression de la tension de ligne,

$$F_{MD}(h) = \frac{\mu b^2 (1 - \nu \cos^2 \theta)}{4\pi(1 - \nu)} \ln\left(\frac{h}{\beta b}\right),$$

aboutit au résultat d'une tension nulle pour une épaisseur h égale à b (≈ 4 Å) soit encore un peu plus d'une monocouche moléculaire ($\sqrt{2} \times 1$ MC) !

Posons au contraire :

$$F_{MD}(b) = \frac{\mu b^2 (1 - \nu \cos^2 \theta)}{4\pi(1 - \nu)},$$

on en déduit une valeur de $1/e$ pour β , ce qui, quoique tout aussi arbitraire, est quand même physiquement plus satisfaisant : si la tension de ligne s'annule encore, elle le fait dorénavant pour une 'épaisseur' h de $1,5$ Å, soit le rayon atomique.

N.B. Cette valeur de β est liée au cœur de la dislocation ; il est d'usage de prendre $\beta \approx 0,34$ pour une dislocation vis, $\approx 0,39$ pour une dislocation coin d'où, pour une mixte ($\theta = 60^\circ$), notre choix de $\beta = 1/e \approx 0,37$ [Fitz-91].

II.2.d. Modèle de Matthews-Blakeslee

Quatre ans plus tard, Matthews and Blakeslee étendirent hardiment ce formalisme aux puits et multi-puits contraints (super-réseaux GaAs-GaAs_{0.5}P_{0.5}, $|\Delta a/a| = 1,8\%$) [Matt-74]. Ils imposèrent, cette fois-ci, la condition :

$$F_{TD}(h'_c{}^{MD}) = 2F_{MD}(h'_c{}^{MD}),$$

le facteur 2 étant dû à ce qu'il y ait désormais deux interfaces par couche, soit deux portions de dislocations de désaccord à considérer d'où une dislocation en forme d'épingle à cheveux ('hairpin' dans le texte) cf. Fig II.19. Ils aboutirent ainsi à l'expression :

$$h'_c{}^{MD} = \frac{b(1-\nu \cos^2 \theta)}{4 \pi \left| \frac{\Delta a}{a} \right| (1+\nu) \cos \lambda} \left(\ln \left(\frac{h'_c{}^{MD}}{b} \right) + 1^{**} \right)$$

* avec, dans l'article original [Matt-74], un facteur 2 et non 4 puisqu'ils considérèrent le cas d'un super-réseau avec un désaccord de maille moyen de $\frac{1}{2}(\Delta a/a)$, soit la condition :

$$\frac{1}{2}F_{TD} = 2F_{MD}.$$

** ils portèrent quand même judicieusement au passage le facteur β de 1 à $1/e$ dans l'expression de la tension de ligne F_{MD} .

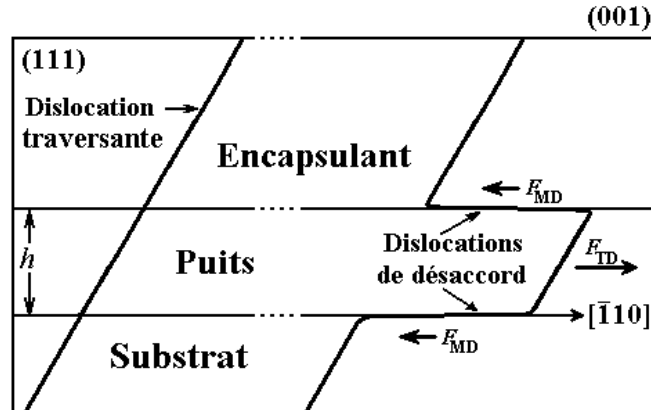


Fig. II.19. Puits quantique initialement cohérent –quoique métastable car d'épaisseur h choisie supérieure à $h'_c{}^{MD}$ (et donc $h_c{}^{MD}$)–, pouvant encore se relaxer après croissance en formant une dislocation en épingle à cheveux.

A cause de ce facteur 2 dans $F_{TD} = 2F_{MD}$, l'épaisseur critique $h'_c{}^{MD}$ ainsi trouvée est plus que doublée (!) par rapport à celle, $h_c{}^{MD}$, précédemment déduite pour une couche non encapsulée. L'encapsulation ayant lieu, jusqu'à preuve du contraire, après croissance de la couche contrainte, cette approche ne vaut donc que sous l'hypothèse que la couche épitaxiée a été métastable, c'est-à-dire est demeurée cohérente au-delà de son épaisseur critique $h_c{}^{MD}$ (épaisseur critique portée à $h'_c{}^{MD}$ après encapsulation avec $h'_c{}^{MD} > h_c{}^{MD}$; dans un calcul à l'équilibre, encapsuler augmentant donc toujours l'épaisseur critique).

Si l'épaisseur h du puits quantique est comprise entre $h_c{}^{MD}$ et $h'_c{}^{MD}$, le puits demeurera donc cohérent (il ne sera, encapsulé, même plus métastable), tandis que si $h > h'_c{}^{MD}$, il pourra toujours se relaxer ultérieurement, sous l'effet (cinétique) d'un recuit activant le glissement des dislocations traversantes par exemple.

L'amalgame entre les modèles de Matthews [Matt-70] et Matthews-Blakeslee [Matt-74] est très souvent fait. Ils sont pourtant bien distincts et surtout n'ont pas la même portée : le modèle de Matthews-Blakeslee est loin d'être une extension de celui de Matthews du cas des couches 'nues' aux couches encapsulées en général (il l'eût été si l'on avait eu $h'_c{}^{\text{MD}} < h_c{}^{\text{MD}}$) ; il ne s'applique, comme on l'a vu, qu'au cas particulier des couches métastables.

Néanmoins le très bon accord du modèle de Matthews-Blakeslee avec les épaisseurs critiques mesurées, après recuit, sur des puits de SiGe dans Si [Houg-90] (il aurait fallu s'attendre pour des couches nues à un aussi bon accord avec cette fois-ci le modèle de Matthews) confirme la métastabilité des couches d'éléments IV et donc l'influence des facteurs cinétiques, au premier rang desquels la température qui doit être suffisante pour que la relaxation soit activée... température d'autant plus élevée dans le cas des éléments IV que leur liaison purement covalente oppose une plus forte barrière d'activation au glissement des dislocations que dans les composés ionos-covalents III-V et surtout II-VI. Pour ces composés, au contraire, les couches relaxées sont plus facilement à l'équilibre.

Le glissement des dislocations traversantes jusqu'à l'interface pour y former des dislocations de désaccord étant le mécanisme invoqué jusqu'à maintenant, on pourrait objecter que ces dislocations traversantes n'existent qu'en nombre fini (certes grand dans les substrats II-VI, moins grand dans les III-V : $\approx 10^4$ /cm² et encore plus petit pour ne pas dire quasi-nul pour le Si...). Certes, mais le phénomène de multiplication des dislocations – observé la première fois par Hagen et Strunk au TEM pour le Ge sur GaAs – peut en engendrer de nombreuses autres [Hage-78] : lorsque deux dislocations de désaccord de même vecteur de Burgers se rencontrent à l'interface, elles se repoussent et forment au-dessus de l'interface un segment de dislocation qui, si le film n'est pas trop épais, est attiré en surface par les forces images. Ceci crée deux dislocations possédant encore les mêmes vecteurs de Burgers et qui pourront, à leur tour, glisser sous l'effet des contraintes pour former à l'interface de nouvelles dislocations de désaccord (cf. Fig. II.20).

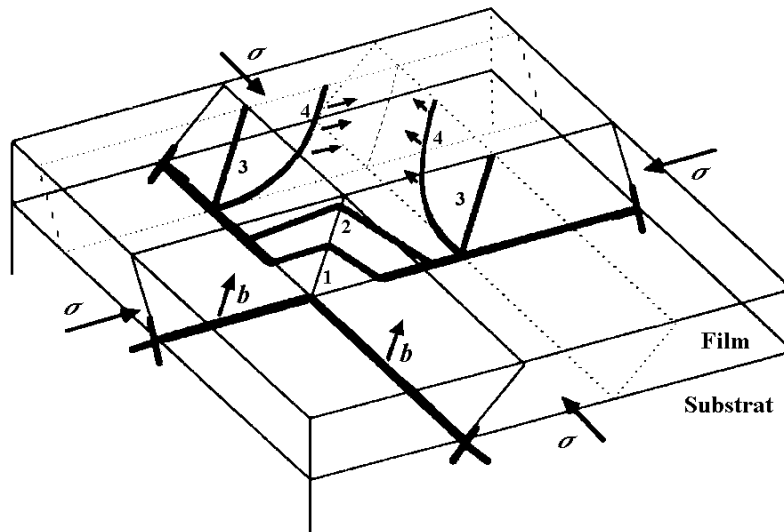


Fig. II.20. Mécanisme de multiplication des dislocations de désaccord proposé par Hagen et Strunk en 1978 (d'après [Nix-89]).

Matthews *et al.* [Matt-70] montrèrent enfin qu'un autre mécanisme pouvait aboutir à la formation de dislocations de désaccord et ce grâce à la nucléation en surface du film contraint de demi-boucles de dislocations ('*half-loops*') [Fran-50], demi-boucles qui croissent jusqu'à atteindre, toujours en glissant suivant les plans $\{111\}$, l'interface pour y former une portion grandissante de dislocation de désaccord (cf. Fig. II.21).

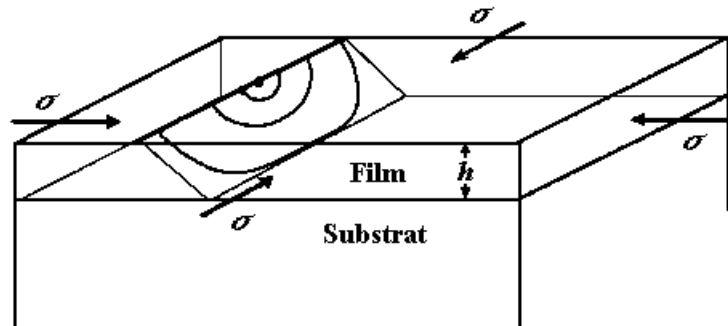


Fig. II.21. Mécanisme de formation d'une portion de dislocation de désaccord à l'interface par glissement dans un plan $\{111\}$, d'une boucle de dislocation nucléée à la surface.

II.2.e. Modèle de Matthews (approche énergétique)

Par des considérations de minimisation de l'énergie et non plus d'équilibre des forces (approches qui ne sont toutefois pas si éloignées ; les forces dérivant à proprement parler des énergies...), Matthews remonta, quelques années plus tard, à la même expression de h_c^{MD} que celle de son article originel de 1970 [Matt-75]. Dans le cas présent, la nature des dislocations de désaccord (60° , coin...) et les propriétés élastiques des matériaux à prendre en compte vont pouvoir être discutées.

Matthews considéra l'énergie E_{MD} , par unité de longueur, de formation d'une dislocation de désaccord de type coin ($\theta = 90^\circ$) :

$$E_{\text{MD}}(R) = \int_{r=r_\bullet}^{r=R} \left(\frac{\mu_{\text{int.}} b^2}{8\pi^2 (1-\nu) r^2} \right) 2\pi r dr = \frac{\mu_{\text{int.}} b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_\bullet}\right) \quad [\text{Naba-67}]$$

où $\mu_{\text{int.}}$ est le module de cisaillement à l'interface couche/substrat, b le déplacement permis par la dislocation (le module de son vecteur de Burgers), R le rayon de coupure externe et r_\bullet le rayon de coupure interne ou rayon de cœur ($r_\bullet = \beta b$, non nul sinon l'intégrale i.e. l'énergie diverge).

L'énergie de formation d'une dislocation étant proportionnelle à b^2 , on voit bien, au passage, que b doit être le plus petit possible : $a/\sqrt{2}$ soit un vecteur de Burgers \mathbf{b} suivant $a/2\langle 110 \rangle$.

Un réseau carré de dislocations de désaccord, supposées non-interagissantes entre elles et distantes en moyenne de d , donne une énergie par unité de surface de :

$$\frac{2}{d} E_{\text{MD}}(h) > 0 \text{ (un coût donc en énergie à former ces dislocations).}$$

Le facteur 2 est dû au réseau bidimensionnel de dislocations de désaccord et $2/d$ est leur densité linéique (ou leur longueur par unité de surface : $1/2 \times 4d/d^2$).

d étant la distance entre dislocations de désaccord, si $d/2$ est inférieur à l'épaisseur h de la couche, on doit alors prendre $d/2$ pour rayon R de la dislocation dans le calcul de E_{MD} , sinon, pour des épaisseurs faibles ($h < d/2$, dans notre cas), h est à substituer à R dans E_{MD} (qui s'identifie alors à la précédente tension de ligne F_{MD}).

D'où l'énergie pour former une dislocation coin :

$$E_{\text{MD}}(h) = \frac{\mu_{\text{int.}} b^2}{4\pi(1-\nu)} \left(\ln\left(\frac{h}{b}\right) + 1 \right) \text{ avec } \beta = 1/e \text{ i.e. un rayon de cœur } r_\bullet \text{ égal à } b/e \approx 0,37b.$$

Calculons maintenant l'énergie totale d'une couche relaxée :

il y a gain en énergie à relaxer plastiquement : la déformation élastique $|\varepsilon|$ passe de $|\Delta a/a|$ à $|\Delta a/a| - \delta$; elle diminue donc de la quantité $\delta = b_{\text{eff}}/d$.

D'où l'énergie totale d'une couche partiellement relaxée par des dislocations de désaccord :

$$E_{\text{tot.}}(h, d) = M[|\Delta a/a| - \delta(d)]^2 h + \frac{2}{d} E_{\text{MD}}(h) + \gamma^{2D}$$

Avec deux termes opposés :

- l'un de gain, diminuant l'énergie élastique emmagasinée, en $-\delta(d) = -\frac{b_{\text{eff}}}{d}$ et
- l'autre de coût lors de la formation du réseau de dislocations, en $+\frac{2}{d}E_{\text{MD}}(h)$.

Via $\frac{b_{\text{eff}}}{d} = \delta = |\Delta a/a| - |\varepsilon_{//}|$, on a $\frac{2}{d} = \frac{2(|\Delta a/a| - |\varepsilon_{//}|)}{b_{\text{eff}}}$ et on se ramène à l'énergie totale :

$$E_{\text{tot.}}(h, |\varepsilon_{//}|) = M\varepsilon_{//}^2 h + \frac{2(|\Delta a/a| - |\varepsilon_{//}|)}{b_{\text{eff}}} E_{\text{MD}}(h) + \gamma^{2D} \text{ qui dépend des deux variables } h \text{ et } |\varepsilon_{//}|.$$

Dans une approche à l'équilibre thermodynamique, l'état le plus favorable pour la couche partiellement relaxée est celui de plus basse énergie. En minimisant, à épaisseur h fixée, l'énergie totale de la couche (ce qui revient à en chercher la déformation optimale : $|\varepsilon_{//}|^{\text{opt.}}$) :

$$\left. \frac{\partial E_{\text{tot.}}(h, |\varepsilon_{//}|)}{\partial |\varepsilon_{//}|} \right|_h = 0,$$

on obtient :

$$2M|\varepsilon_{//}|^{\text{opt.}} h - \frac{2E_{\text{MD}}(h)}{b_{\text{eff}}} = 0,$$

$$\text{soit la déformation optimale } |\varepsilon_{//}|^{\text{opt.}} = \frac{E_{\text{MD}}(h)}{Mb_{\text{eff}} h} = |\Delta a/a| - \delta.$$

A l'épaisseur critique h_c^{MD} , $\delta = 0$ (d infinie), donc $|\varepsilon_{//}|^{\text{opt.}} = |\Delta a/a|$ d'où l'épaisseur critique :

$$h_c^{\text{MD}} = \frac{E_{\text{MD}}(h_c^{\text{MD}})}{Mb_{\text{eff}} |\Delta a/a|}$$

où E_{MD} dépend de h .

On a donc, pour un réseau de dislocations de type coin ($b_{\text{eff}} = b$) :

$$h_c^{\text{MD}} = \frac{\frac{\mu_{\text{int.}} b^2}{4\pi(1-\nu)} \left(\ln \left(\frac{h_c^{\text{MD}}}{b} \right) + 1 \right)}{Mb_{\text{eff}} |\Delta a/a|}$$

avec $M = \frac{Y}{1-\nu}$ et si, de plus, on suppose que $\mu_{\text{int.}} = \mu$ et que la couche est isotrope élastiquement : $Y = 2\mu(1 + \nu)$, on obtient [Matt-75] :

$$\frac{h_c^{\text{MD}}}{\ln \left(\frac{h_c^{\text{MD}}}{b} \right) + 1} = \frac{b}{8\pi |\Delta a/a| (1 + \nu) \left(\frac{b_{\text{eff}}}{b} \right)} \quad \text{où } \frac{b_{\text{eff}}}{b} = 1.$$

Équation dont les solutions h_c^{MD} sont reportées en fonction du désaccord de maille Fig. II.22 pour la relaxation permise par un réseau carré de dislocations coin ($\theta = 90^\circ$) : les plus efficaces en terme de relaxation ($b_{\text{eff}} = b = a/\sqrt{2}$) et toujours avec les paramètres b et ν du CdTe considéré isotrope.

suite →

N.B. Il revient exactement au même d'optimiser la distance d entre dislocations (ou leur densité linéique $2/d$) pour minimiser $E_{\text{tot.}}$ (h, d) à épaisseur h donnée :

$$\left. \frac{\partial E_{\text{tot.}}(h, d)}{\partial (1/d)} \right|_h = 0,$$

$$\text{soit : } E_{\text{MD}}(h) = Mb_{\text{eff}} \left(|\Delta a / a| - \frac{b_{\text{eff}}}{d^{\text{opt.}}} \right) h *$$

$$\text{d'où la distance } d \text{ optimale : } d^{\text{opt.}} = \frac{b_{\text{eff}}}{|\Delta a / a| - E_{\text{MD}}(h) / Mb_{\text{eff}} h}$$

$$\text{distance qui n'est définie que pour } h > \frac{E_{\text{MD}}(h)}{Mb_{\text{eff}} |\Delta a / a|}.$$

Pour $h = \frac{E_{\text{MD}}(h)}{Mb_{\text{eff}} |\Delta a / a|}$, l'espacement d entre dislocations est infini ; elles commencent donc à apparaître : c'est le seuil de relaxation plastique.

On note h_c^{MD} cette épaisseur critique au dessus de laquelle la couche passe de bidimensionnelle cohérente à 2D relaxée plastiquement (MD).

* on pouvait aussi directement déduire h_c^{MD} en écrivant $h = \frac{E_{\text{MD}}(h)}{Mb_{\text{eff}} (|\Delta a / a| - b_{\text{eff}}/d)}$ puis en

faisant tendre d vers l'infini i.e. en posant $\frac{b_{\text{eff}}}{d} = 0$.

Pour une dislocation quelconque dont le vecteur de Burgers fait un angle θ avec l'axe, on a :

$$E_{MD}(h) = \frac{\mu_{int} b^2 (1 - \nu \cos^2 \theta)}{4\pi(1 - \nu)} \left(\ln\left(\frac{h}{b}\right) + 1 \right)$$

—on retrouve, pour $\theta = 90^\circ$, l'expression d'une dislocation coin et on remarque, à $\theta = 0^\circ$, qu'une dislocation vis est moins coûteuse en énergie qu'une coin ...certes, mais les dislocations vis ne permettent pas de relaxer de la contrainte car leur b_{eff} est nul—

Si on impose de nouveau $\mu_{int} = \mu$ et que l'on considère maintenant des dislocations à $\theta = 60^\circ$ ($b_{eff}/b = 1/2 = \cos\lambda$), on retrouve alors, en réinjectant $E_{MD\ 60^\circ}(h_c^{MD})$ ci-dessus, l'expression de l'article de 1970 de Matthews... au '+1' près ici car β avait été pris égal à 1 à l'époque [Matt-70]. Expression dont les solutions sont aussi reportées Fig. II.22 pour, cette fois-ci, la relaxation permise par un réseau de dislocations 60° et avec les paramètres a et ν du CdTe toujours considéré comme isotrope (...).

Si enfin l'hypothèse d'isotropie n'est plus faite on a l'équation de Matthews suivante :

$$\frac{h_c^{MD}}{1 + \ln\left(\frac{h_c^{MD}}{b}\right)} = \frac{\mu b (1 - \nu \cos^2 \theta)}{4\pi M |\Delta a / a| (1 - \nu) \left(\frac{b_{eff}}{b}\right)}$$

dont les solutions sont reportées Fig. II.22, toujours dans le cas du CdTe ($M_{\{001\}} = 39,2$ GPa et $\mu_{<110>\{111\}} = 12,2$ GPa $> 8,2$ GPa $= \frac{M(1-\nu)}{2(1+\nu)}$ déduits de l'hypothèse d'isotropie) et pour un réseau de dislocations 60° .

Si, enfin, le module de cisaillement considéré n'est plus celui de la couche mais bel et bien celui de l'interface couche/substrat, on obtient l'équation de Matthews la plus aboutie :

$$\boxed{\frac{h_c^{MD}}{1 + \ln\left(\frac{h_c^{MD}}{b}\right)} = \frac{\mu_{int} b (1 - \nu \cos^2 \theta)}{4\pi M |\Delta a / a| (1 - \nu) \left(\frac{b_{eff}}{b}\right)}}$$

dont les solutions sont tracées Fig. II.22 dans le cas du CdTe à l'équilibre sur ZnTe ($|\Delta a / a| = 5.8\%$) avec $\mu_{int} = 16$ GPa (via $\mu_{<110>\{111\}} \text{ CdTe} = 12,2$ GPa et $\mu_{\text{ZnTe}} = 20,6$ GPa cf. annexe élasticité) et pour un réseau carré de dislocations 60° à l'interface.

Le modèle de Matthews donne ainsi, par le tracé de l'épaisseur critique en fonction du désaccord de maille, le diagramme de phase à l'équilibre entre les modes de croissance cohérents et relaxés plastiquement.

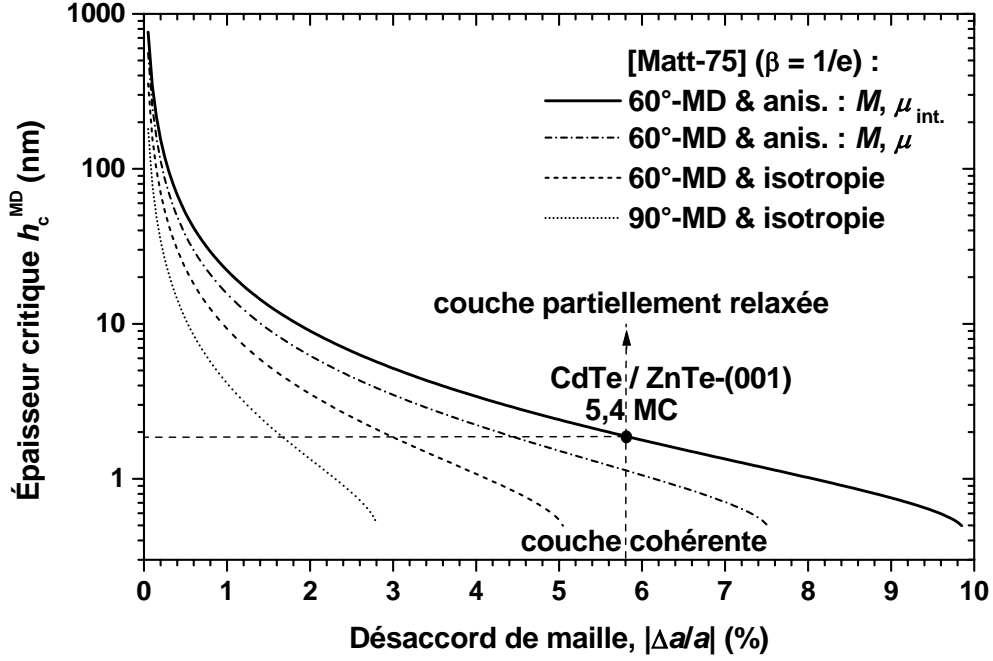


Fig. II.22. Épaisseurs critiques plastiques, h_c^{MD} , en fonction du désaccord de maille, toutes déduites de l'expression donnée par Matthews (avec $\beta = 1/e$) et pour des hypothèses de calcul de plus en plus réalistes avec les paramètres du CdTe-(001) ($v_{<001> CdTe} = 0,41$, $b = 0,458$ nm, $\mu_{<110>[111]60^\circ CdTe} = 12,2$ GPa, $M_{(001)} = 39,2$ GPa) puis du CdTe/ZnTe-(001) ($\mu_{int.} \approx 16$ GPa, $\theta = 60^\circ$) pour l'expression la plus proche de la réalité, en trait plein. De part et d'autre de la ligne continue sont donc définis, à l'équilibre, les régimes totalement cohérent et partiellement relaxé plastiquement.

L'épaisseur critique h_c^{MD} déduite du modèle de Matthews à 5,4 MC dans le cas du système CdTe sur ZnTe-(001) est en très bon accord avec le seuil de relaxation plastique mesuré expérimentalement vers 5 MC par Cibert *et al.* [Cibe-90].

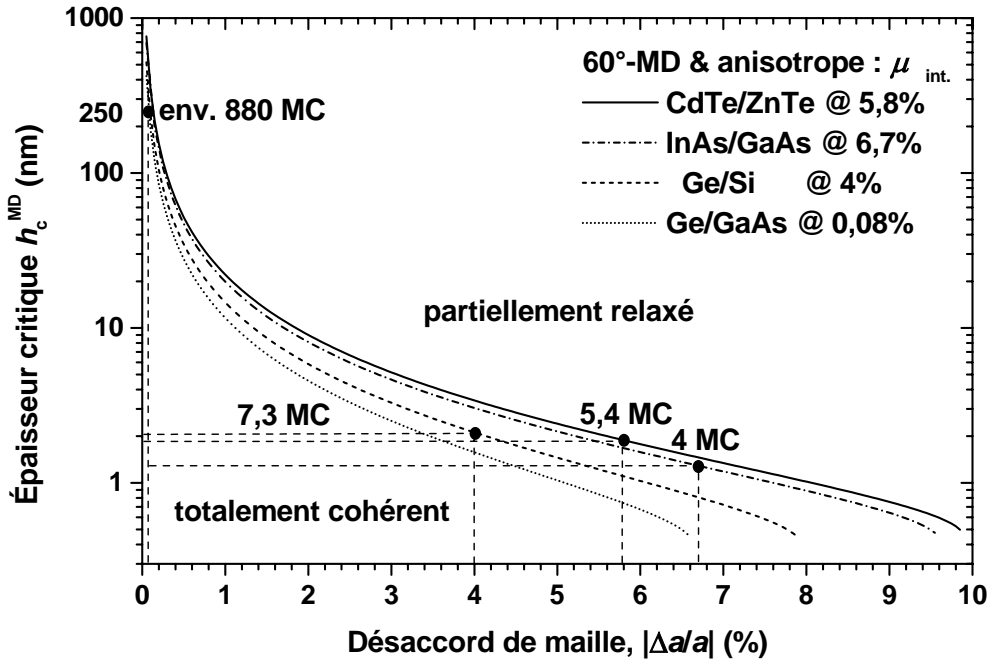


Fig. II.23. Épaisseurs critiques prévues, à l'équilibre thermodynamique, par le modèle de Matthews pour différents systèmes semiconducteurs désaccordés et avec les hypothèses suivantes : $\beta = 1/e$, $\theta = 60^\circ$, matériaux anisotropes et module de cisaillement à l'interface.

Si dans le cas du système CdTe sur ZnTe-(001), l'épaisseur critique trouvée par le modèle de Matthews est en bon accord avec l'expérience, dans le cas du système SiGe/Si, les épaisseurs critiques observées sont, comme précédemment évoqué, quasi-systématiquement supérieures [Peop-85] à celles déduites Fig. II.23 du modèle. Ceci tend à prouver que ces couches d'éléments IV ne sont pas à l'équilibre et peuvent donc être qualifiées de métastables : c'est-à-dire demeurant cohérentes au delà de leur seuil de relaxation plastique (ou alors, s'agissant par exemple du binaire Ge/Si qu'il relaxe ses contraintes différemment que plastiquement...).

People et Bean voulurent quand même rendre compte de cet écart avec un modèle, prétendument à l'équilibre, censé remédier aux lacunes de celui de Matthews [Peop-85] (leur approche est détaillée en fin d'annexe élasticité).

Il est en revanche à signaler, dans la continuité du travail de Matthews, l'approche faite à l'équilibre par Freund et qui fait désormais autorité [Freu-87,94]. L'expression donnant l'épaisseur critique plastique à laquelle il remonte n'est toutefois plus aussi simple que celle trouvée par Matthews. C'est donc à cette dernière que nous nous référerons.

Le modèle à l'équilibre de Matthews, donne une valeur plancher de l'épaisseur critique *plastique*, h_c^{MD} , en dessous de laquelle on est sûr d'avoir une couche 2D totalement cohérente et qui, surtout, le demeure –ce qui est crucial pour la réalisation de dispositifs dont on ne veut pas que les performances soient dégradées (ce qui condamne donc les couches métastables)– ...à condition toutefois que les matériaux ou les conditions de croissance ne rendent pas plus favorable la relaxation *élastique* dite Stranski-Krastanow (SK) qui permet, grâce au changement de la morphologie de surface de 2D à 3D, de relaxer élastiquement la contrainte.

Si historiquement seule la relaxation *plastique* (2D-MD) a d'abord été considérée, il existe un deuxième mode, concurrent, de relaxation : la relaxation *élastique* dite SK.

II.3. Relaxation en surface : état de l'art sur la relaxation élastique des contraintes

II.3.a. Principe de la relaxation SK

Alors que l'approche précédente se focalisait sur la relaxation de la contrainte à l'interface, attachons-nous maintenant à celle possible par la surface de la couche contrainte.

Intuitivement, on peut effectivement concevoir qu'une couche initialement 2D soumise à une très forte contrainte biaxiale (d'autant plus grande, on a vu, que le désaccord de maille $\Delta a/a$ est important et la couche rigide i.e. M grand) puisse présenter, au delà d'une certaine épaisseur critique, une brusque transition de 2D à 3D de sa morphologie de surface afin, toujours, de minimiser son énergie. Ce furent Stranski et Krastanow qui invoquèrent les premiers cet argument d'abaissement de l'énergie libre pour expliquer, dans le cas de l'épitaxie de cristaux ioniques de type NaCl (a priori en accord de maille ! ...mais différant en charge), le gain à passer d'une monocouche anion/cation à une bicouche en surface [Stra-38].

La transition 2D-3D, baptisée Stranski-Krastanow (SK), se caractérise donc par l'apparition d'îlots *cohérents* sur une fine couche de mouillage (la condition initiale de mouillage, $\Delta\gamma > 0 : \gamma_1 + \gamma < \gamma_s$, devant être respectée), *cohérente* elle aussi. Ces îlots permettent de relaxer *élastiquement* (c'est-à-dire sans formation de dislocations de désaccord) une partie de la contrainte par leurs faces libres dont le paramètre de maille tend à retrouver sa valeur à l'équilibre (cf. Fig. II.24).

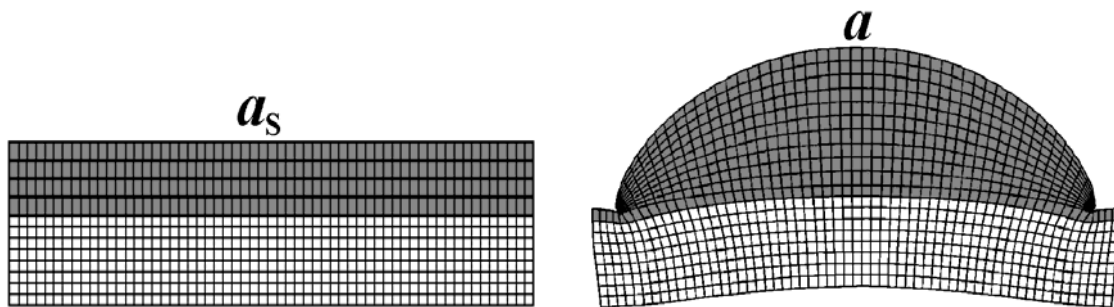


Fig. II.24. Couche épitaxiée de façon cohérente sur son substrat dont elle réplique le paramètre de maille a_s . Au franchissement de l'épaisseur critique élastique s'opère un brusque changement de la morphologie de surface de 2D à 3D (transition SK) avec l'apparition quasi spontanée d'îlots cohérents sur une fine couche de mouillage. Ces îlots ont des faces libres qui tendent à retrouver leur paramètre de maille a à l'équilibre (illustrations d'après [John-97] : calcul aux éléments finis de la relaxation élastique par un îlot hémisphérique).

N.B. Les singularités en bords d'îlot, Fig. II.24 ci-dessus, sont dues au maillage, quant à la déformation du substrat, elle tient ici à ce qu'il n'ait plus été considéré comme infiniment rigide devant la couche mince –l'hypothèse faite jusqu'alors de rigidité infinie du substrat ne tient en effet plus, celui-ci n'étant plus soumis par la couche, après la transition SK, à une contrainte homogène [Kern-97]–.

II.3.b. Observation de la transition SK

La transition SK fut clairement observée en 1985 par Goldstein *et al.* qui virent brusquement transiter, lors de la croissance MBE d'InAs sur GaAs-(001) –en conditions riche arsenic–, leur diagramme RHEED *in situ* de 2D (tiges de diffraction diffuses) à 3D (taches cf. annexe diffraction) après croissance de la seconde monocouche d'InAs sur GaAs ($\Delta a/a_{(001)} = -6,7\%$, $M_{\text{InAs-(001)}} = 79,4 \text{ GPa}$) [Gold-85].

Une fois recouverts de GaAs ces îlots nanométriques (tailles de l'ordre, en nm, de $30 \times 30 \times 3$) se révélèrent présenter, sous excitation laser, une émission lumineuse assez intense –preuve, s'il en était, que la plupart des îlots ainsi formés devaient être cohérents c'est-à-dire exempts de dislocations lesquelles n'auraient pas manqué de tuer toute luminescence–. Cette émission était considérablement élargie en énergie, passant d'une largeur à mi-hauteur de 10 meV pour un puits de 1 MC à quelques 50~100 meV pour les boîtes ce qui fut très justement attribué dès cette époque à leur dispersion en taille [Gold-85] (boîtes qui ne purent être résolues individuellement en optique (μPL) que presque dix ans plus tard par la même équipe [Marz-94]).

La transition SK fut ensuite observée sur le système Ge/Si-(001) : $M_{\text{Ge-(001)}} = 137,8 \text{ GPa}$, $\Delta a/a = -4\%$ où la cohérence des îlots fut confirmée au TEM [Eagl-90].

Ces transitions morphologiques furent toutefois durement jugées à l'époque puisqu'à de rares exceptions près (cf. Marzin *et al.* qui en pressentirent dès le début les effets physiques originaux liés à la réduction de la dimensionnalité [Gold-85] et, par exemple, Gérard et Weisbuch qui en virent les potentialités en optoélectronique avec le dépôt en 1990 d'un brevet sur les dispositifs à base de boîtes quantiques semiconductrices [Géra-95]), elles furent considérées comme des croissances 'ratées' en terme de planéité avec formation d'inclusions préjudiciables à la réalisation de composants (notamment Ge/Si dont on pouvait espérer des propriétés meilleures que les actuels dispositifs GaAs/Si). Depuis 1994, l'étude des boîtes quantiques SK est devenue un domaine très actif ; la transition SK s'étant avérée être la méthode la plus 'propre' pour former des boîtes quantiques cohérentes (l'autre grande méthode, basée sur la gravure, s'étant avérée trop dommageable en terme de qualité cristalline) [Nötz-96].

Une des caractéristiques de la transition SK est d'être abrupte, c'est-à-dire fortement dépendante de l'augmentation de la quantité de matière ; il a par exemple été observé, dans le cas d' $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{As}$ sur GaAs-(001), quatre ordres de grandeur pour la densité d'îlots (passant de quelques 10^6 à plusieurs 10^{10} par cm^2) en moins d'une demie monocouche après le seuil critique ! (situé à 4,1 MC pour le ternaire $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{As}$ sur GaAs) [Leon-98].

C'est cette caractéristique qui vaut aux boîtes SK le terme de boîtes auto-assemblées, c'est-à-dire présentant une nucléation quasi spontanée et relativement aléatoire. Ceci est tout-à-fait opposé à la notion d'auto-organisation parfois évoquée abusivement au propos des boîtes SK. La notion de boîtes auto-organisées implique, elle, une nucléation non-aléatoire des boîtes et une meilleure homogénéité de leurs tailles ; ceci pouvant être obtenu par des empilements de plans de boîtes SK corrélés verticalement [Ters-96], [Spri-98].

Une autre caractéristique des boîtes SK est leur distribution gaussienne en taille avec une dispersion entre 10 et 20%* (certes bien utile en μPL pour étudier une boîte isolément des autres mais préjudiciable pour pouvoir réaliser par exemple un laser à boîtes quantiques ; la parade consistant alors à empiler les plans de boîtes afin des les homogénéiser...).

* à titre de comparaison, la distribution en taille des nanocristaux est de seulement $\approx 5\%$.

Au contraire de la transition plastique, les origines de la transition élastique sont longtemps demeurées floues.

II.3.c. Interprétation en terme d'instabilité ATG

On conçoit bien qu'en contrainte uniaxiale, un matériau comprimé puisse voir sa surface 'onduler' (cf. Fig. II.25) et que soumis à une contrainte biaxiale, il se forme donc bosses et creux à sa surface.

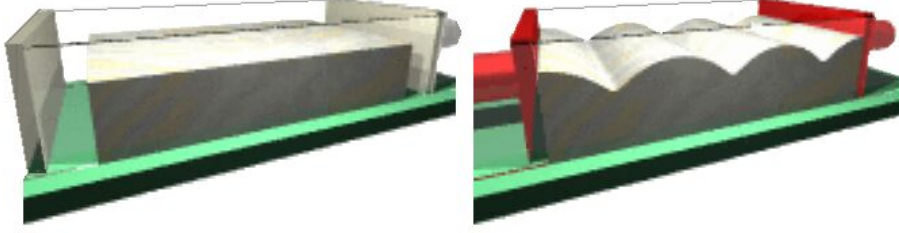


Fig. II.25. *Passage, sous l'effet d'une contrainte uniaxiale en compression, d'une surface solide plane à ondulée.*

Asaro et Tiller, dans les années 70, puis Grinfeld, dans les années 80, formalisèrent ce changement 2D-3D de la morphologie de surface sous l'effet de la contrainte. Cette instabilité, connue depuis sous le nom d'instabilité ATG ou de Grinfeld, résulte de la compétition entre minimisation de l'énergie élastique en volume et minimisation de l'énergie de surface.

En 1989, Srolovitz appliqua ce formalisme au cas d'un solide semi-infini contraint suivant une direction. Il introduisit la longueur critique λ_c définie, en contrainte biaxiale, par :

$$\lambda_c = \frac{\pi M \gamma}{\sigma^2}$$

où γ est l'énergie de surface, M le module biaxial du solide et σ la contrainte [Srol-89].

La longueur critique λ_c est telle que toute perturbation λ de surface, inférieure à λ_c , soit lissée par la diffusion de surface (mode prépondérant de transfert de matière en épitaxie par jets moléculaires), tandis que pour $\lambda > \lambda_c$, la perturbation de surface est amplifiée ce qui se concrétise par la transition 3D (maximale pour $\lambda_m = 4\lambda_c/3$). Srolovitz étendit son résultat aux couches épitaxiées cohérentes en faisant l'approximation que couche et substrat ne différaient pas trop élastiquement (même M). Via $\sigma = M \Delta a/a$, il se ramena alors à :

$$\lambda_m = \frac{4\pi\gamma}{3M(\Delta a/a)^2}$$

en bon accord avec l'ordre de grandeur observé expérimentalement pour l'espacement entre îlots SK dans le cas d' $\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}$ sur GaAs, avec $\Delta a/a = -3\%$, $M \approx 105$ GPa, $\gamma \approx 0,8$ J/m² (≈ 50 meV/Å²) [Moll-96], soit $\lambda_m \approx 35$ nm –et non 9 nm comme calculé par Srolovitz–.

Dans le cas du CdTe sur ZnTe-(001), on a un λ_m d'environ 25 nm via $M \approx 40$ GPa, $|\Delta a/a| = 5,8\%$ et $\gamma \approx 0,8$ J/m².

Cette approche cinétique fut enfin étendue en 1991 par Spencer *et al.* au cas des couches épitaxiées cohérentes d'épaisseur finie [Spn-91].

Il en ressort que pour une surface singulière (c'est-à-dire de haute symétrie, telle la (001)), il existe une barrière d'énergie à l'instabilité ATG en $\frac{1}{(\Delta a/a)^4}$; d'autant plus facile à franchir que le désaccord de maille sera fort (barrière en revanche infranchissable pour les trop petits désaccords...) [Dupo-96].

II.3.d. Origine de la transition SK

En 1996, Müller et Kern énoncèrent les trois conditions nécessaires à la survenue de la transition SK (en se limitant toutefois au cas de l'épitaxie cohérente c'est-à-dire en excluant le mécanisme concurrent de transition plastique) [Müll-96] :

- i) le mouillage préalable du substrat par la couche,
- ii) l'accumulation dans la couche de suffisamment d'énergie élastique (cf. $E_{\text{él.}}^{2D} = M(\Delta a/a)^2 h$),
- iii) la striction du substrat induite par la formation des îlots cohérents (striction inexistante tant que la couche est 2D, cf. équation de Stoney en annexe élasticité).

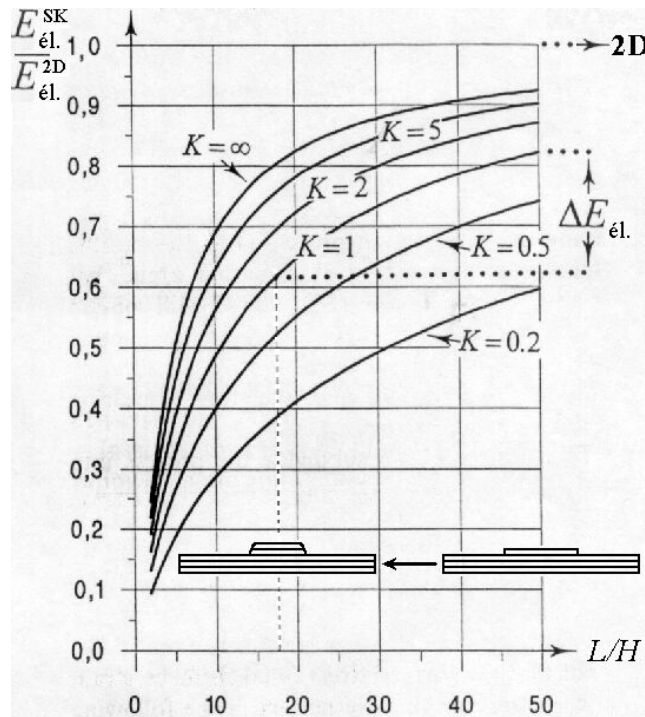


Fig. II.26. Rapport calculé par Kern et Müller entre l'énergie élastique $E_{\text{él.}}^{2D}$ emmagasinée dans une couche 2D cohérente et l'énergie élastique $E_{\text{él.}}^{\text{SK}}$ d'un îlot de hauteur H et de base L (en fonction du paramètre K , ratio des modules biaxiaux M_S du substrat et M du matériau couche, dans la pratique K est proche de $3/2$ (cf. fin de l'annexe élasticité) ; un K infini correspondrait à un substrat infiniment rigide) [Kern-97].

Ils comparèrent, à nombre constant d'atomes (2'500 par exemple), l'énergie élastique emmagasinée par un îlot '2D' –c'est-à-dire haut d'une seule monocouche (atomique en l'occurrence)– soit un rapport base sur hauteur, L/H , de 50 et l'énergie élastique d'un îlot '3D' d'épaisseur double ($L/H \approx 18$). Ils trouvèrent, Fig. II.26, un fort gain $\Delta E_{\text{él.}}$ en énergie élastique ($\Delta E_{\text{él.}} = (E_{18} - E_{50})/E_{2D} \approx -20\%$) à transiter de l'îlot plaquettaire à l'îlot '3D' (pour une

épaisseur triple, $L/H \approx 10$, l'énergie relaxée serait encore supérieure...). C'est l'illustration même de la transition SK où, au dépassement d'un certain volume critique, un îlot précurseur 2D transite 'spontanément' à 3D. Un an plus tôt, par un calcul cette fois-ci non plus 'macroscopique' mais 'microscopique' (basé sur le modèle de Keating), Priester et Lannoo étaient déjà parvenus à cette conclusion, montrant en plus que c'était cette brusque transition 'plaquette 2D \rightarrow îlot 3D' qui était responsable de la distribution gaussienne relativement étroite des tailles d'îlots SK [Pri-95].

On voit donc bien que, plus un îlot contraint par sa base est haut, plus la relaxation élastique qu'il permet est efficace... mais plus aussi il développe de surface et donc plus son coût en énergie de surface (surcoût d'énergie par rapport à une surface plane) est élevé !

C'est cette compétition entre gain élastique et coût surfacique qui conditionne le mode de relaxation SK.

II.3.e. Modèle de Tersoff

Tersoff et Tromp puis Tersoff et LeGoues formalisèrent à la fois gain et coût à relaxer élastiquement la contrainte grâce au mode de croissance SK. Ils considérèrent, pour un îlot SK, le bilan d'énergie ΔE entre le surcoût $\Delta E_{\text{surf.}}$ en énergie à développer des facettes, ($\Delta E_{\text{surf.}} \equiv \gamma^{\text{SK}} - \gamma > 0$), et le gain en énergie élastique $\Delta E_{\text{él.}}$ ($= E_{\text{él.}}^{\text{SK}} - E_{\text{él.}}^{2\text{D}} < 0$) à relaxer une partie de la contrainte par ces faces libres [Ters-93, 94] :

$$\Delta E \text{ (en J)} = \Delta E_{\text{surf.}} + \Delta E_{\text{él.}}$$

Tant que ΔE est positif, la transition 2D-3D est défavorable ; c'est le cas aux tout premiers instants de croissance, lorsque que la quantité de matière est tellement faible, i.e. le rapport surface sur volume grand, qu'il est prohibitif de développer de la surface alors que l'énergie élastique emmagasinée $E_{\text{él.}}$ (proportionnelle, rappelons-le, à l'épaisseur h) n'est pas suffisante, donc à fortiori $\Delta E_{\text{él.}}$.

En revanche dès que ΔE devient négatif, la transition SK devient favorable. Dans ce cas, passer d'une surface plane et contrainte à tridimensionnelle et partiellement relaxée abaisse l'énergie totale de la couche.

- Calcul du coût $\Delta E_{\text{surf.}}$:

Un simple calcul géométrique donne la variation d'énergie à passer d'une surface plane à un îlot pyramidal tronqué à base carrée :

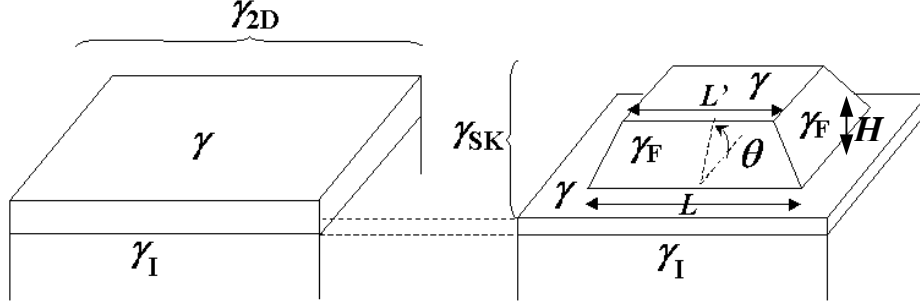


Fig. II.27. Îlot en forme de pyramide régulière tronquée (hauteur H , base L , arête L' , facettes d'énergie de surface γ_F formant un angle de contact θ avec la surface) sur sa couche de mouillage d'énergie de surface γ (N.B. les γ_I disparaissent dans le bilan).

Le calcul du surcoût en énergie $\Delta E_{\text{surf.}}$ à développer des facettes pour un îlot en forme de pyramide régulière tronquée, cf. Fig. II.27, donne [Ters-93, 94] :

$$\Delta E_{\text{surf.}} \text{ (en J)} = 2\Gamma H(L + L') \text{ où } \Gamma = \frac{\gamma_F}{\sin\theta} - \frac{\gamma}{\tan\theta}$$

où γ et γ_F sont respectivement les énergies de surface (en J/m²) des portions planes (couche de mouillage et terrasse) et des facettes de l'îlot (avec, en première approximation, la même énergie pour les quatre faces –invariance par rotation de 90° : c_4 en notation de Schönflies–) et où Γ représente le coût en énergie de surface pour former un îlot de cette forme.

On remarquera au passage que $\Delta E_{\text{surf.}}$ dépend à double titre de l'angle θ : explicitement via sinus et tangente et implicitement via l'énergie de surface γ_F qui dépend, entre autre, de l'orientation des facettes.

N.B. la surface étant originellement plane, on s'attend à ce que γ_F soit supérieure à γ . γ_F peut toutefois être légèrement inférieure à γ et pourtant la surface rester plane car ce sont des énergies par unité de surface or celle-ci augmente quand un îlot se crée ; c'est donc le terme géométrique $\gamma_F/\cos\theta$ qui est à comparer à γ .

- Calcul du gain $\Delta E_{\text{él.}}$ pour un îlot partiellement relaxé élastiquement :

En considérant un îlot élastiquement isotrope dont la dimension latérale L est très supérieure à la hauteur H (le rapport L/H est expérimentalement de l'ordre de la dizaine) ainsi qu'en négligeant ses coins, $\Delta E_{\text{él.}}$ a pu être calculé dans le cadre de la théorie élastique des milieux continus [Ters-93, 94] :

$$\Delta E_{\text{él.}} = E_{\text{él.}}^{\text{SK}} - E_{\text{él.}}^{\text{2D}} \approx - \frac{(1-\nu)M^2(\Delta a/a)^2 H^2 (L + L')}{\pi\mu} \times \ln\left(\frac{e^{3/2}(L + L') \tan\theta}{2H}\right) < 0$$

où M est le module biaxial de la couche, ν son coefficient de Poisson et μ son module de cisaillement.

Tersoff et LeGoues maximisèrent, à volume constant, ce gain par rapport à la forme de l'îlot, d'où la condition : $L' = 0$ i.e. $L/2 = H/\tan\theta$, soit un îlot pyramidal complet (i.e. non tronqué), permettant donc de relaxer un maximum de contrainte*, de volume $4H^3/(3\tan^2\theta)$. Cette approche étant plus qualitative que quantitative, ces auteurs ne considérèrent par la suite que les $3/4$ de ce volume en posant $V = H^3/\tan^2\theta$.

* pyramide qui n'est toutefois pas optimale du point de vue coût en énergie de surface.

Ils arrivèrent ainsi à une expression analytique du bilan d'énergie ΔE ($= \Delta E_{\text{surf.}} + \Delta E_{\text{él.}}$) pour la transition SK, en [Ters-94] :

$$\Delta E(V) = \Delta E_{\text{surf.}} + \Delta E_{\text{él.}} = 4\Gamma V^{2/3} \tan^{1/3}\theta - 3 \frac{(1-\nu)M^2(\Delta a/a)^2 V \tan\theta}{\pi\mu}$$

tracé ci-dessous, Fig. II.28, en fonction du volume V :

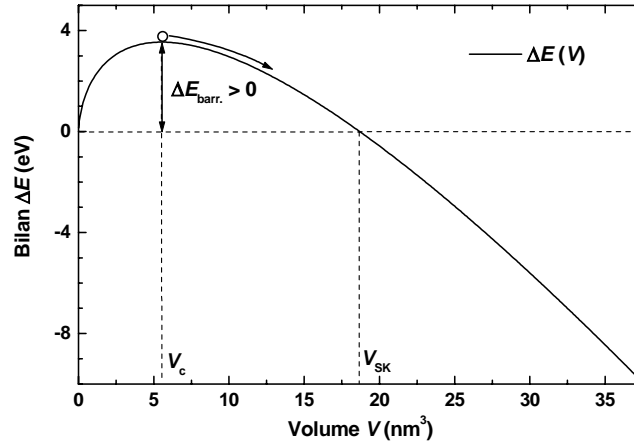


Fig. II.28. Tracé du bilan ΔE pour la transition SK en fonction du volume V (avec des paramètres standards : $\gamma_F = \gamma = 1,6 \text{ J/m}^2$ ($0,1 \text{ eV/\AA}^2$), $\theta = 15^\circ$, $\nu = 1/3$, $M = 100 \text{ GPa}$, $\mu = 30 \text{ GPa}$, $\Delta a/a = 6\%$).

On voit que, pour des îlots de trop petit volume, la toute petite énergie élastique qu'ils permettraient de relaxer ne suffirait pas à compenser le coût en énergie à développer des facettes.

Jusqu'au volume V_{SK} égal à $\left(\frac{4\pi\mu\Gamma}{3(1-\nu)M^2(\Delta a/a)^2} \right)^3 \frac{1}{\tan^2\theta}$ soit, avec les paramètres

standards utilisés ci-dessus, l'équivalent d'un millier d'atomes seulement, le bilan d'énergie ΔE est positif, donc a priori défavorable à la transition SK. On voit néanmoins qu'à partir

d'un volume critique V_c un peu plus petit, $V_c = \left(\frac{2}{3} \right)^3 V_{SK} = \left(\frac{8\pi\mu\Gamma}{9(1-\nu)M^2(\Delta a/a)^2} \right)^3 \frac{1}{\tan^2\theta}$, le

bilan d'énergie commence à décroître continuellement avec l'augmentation de volume (grâce en MBE à l'apport de matière depuis la phase vapeur), rendant ainsi la transition SK favorable pour des îlots précurseurs suffisamment grands.

On notera que ce volume critique V_c est en $(\Delta a/a)^{-6}$; d'autant plus petit que le désaccord de maille est grand (à l'inverse pour les petits désaccords de maille, le mode de relaxation SK ne sera même plus possible).

La barrière d'énergie correspondant au franchissement du volume critique V_c vaut [Ters-94] :

$$\Delta E_{\text{barrière}} = \frac{256\pi^2 \mu^2 \Gamma^3}{243(1-\nu)^2 M^4 (\Delta a/a)^4 \tan \theta}$$

Cette barrière est proportionnelle au cube du terme Γ de coût d'énergie de surface et inversement proportionnelle à la puissance quatrième du désaccord de maille (cf. ATG) :

$$\Delta E_{\text{barrière}} \propto \frac{\Gamma^3}{(\Delta a/a)^4}$$

Elle sera donc d'autant plus facile à franchir que le désaccord de maille sera grand et/ou le surcoût en énergie de surface à créer des facettes faible (ces deux termes indépendants, Γ et $\Delta a/a$, interviennent d'ailleurs à-peu-près à part égale dans l'expression de $\Delta E_{\text{barrière}}$).

Ainsi, à même couche épitaxiée (InAs-(001) par exemple) donc, en première approximation, même surcoût Γ en énergie de surface, la barrière d'énergie à franchir pour transiter SK est-elle beaucoup moins importante pour le système InAs/GaAs-(001) dont le désaccord de maille est grand ($\Delta a/a = -6,7\%$) que pour le système InAs/InP-(001) pour lequel le désaccord est un peu plus de deux fois moindre ($\Delta a/a = -3,1\%$) c'est-à-dire la barrière au moins seize fois plus haute ! Cette difficulté à transiter SK a été confirmée expérimentalement pour InAs/InP-(001) et a pu être contournée en prenant un substrat InP non plus (001) mais (113)B ce qui entraîne pour la couche épitaxiée d'InAs un surcoût Γ moindre donc une barrière SK abaissée [Frec-98].

N.B. On retrouve, grâce au terme en Γ^3 dans la formule ci-dessus, l'absence de barrière d'énergie dans le cas où Γ , donc $\Delta E_{\text{surf.}}$, est négatif, ce qui correspond au mode Volmer-Weber où la croissance est d'emblée 3D (absence de mouillage)... ce qui n'est pas le cas traité ici.

Dans le cas SK, Γ est positif ; la courbe de Tersoff-LeGoues, Fig. II.29, s'obtient en normalisant ΔE par la barrière $\Delta E_{\text{barrière}}$ et les volumes par le volume critique V_c [Ters-94] :

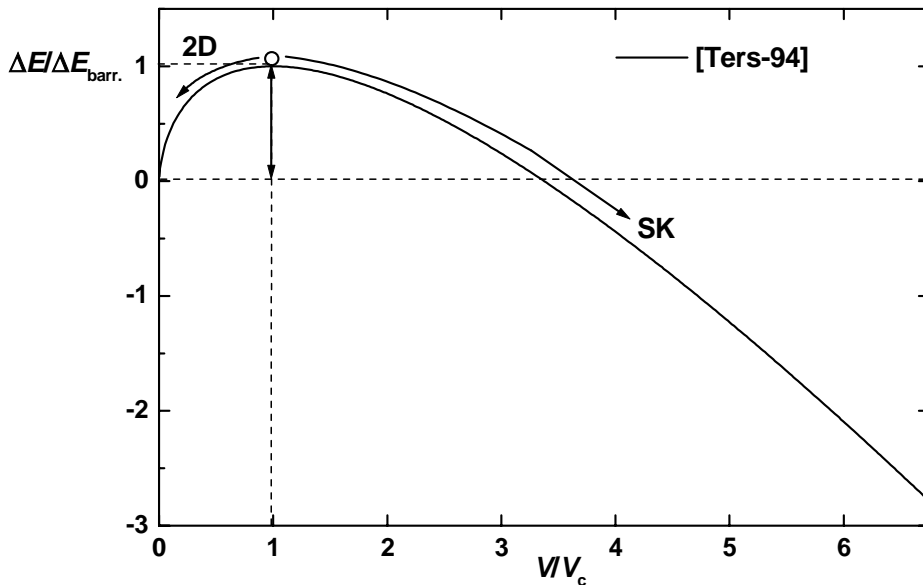


Fig. II.29. Courbe générale de Tersoff-LeGoues ($\Gamma > 0$) décrivant la transition SK.

Expérimentalement, Tersoff *et al.* observèrent bien, sur des couches $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur Si-(001), que pour un désaccord de maille modéré ($x = 15\%$, $|\Delta a/a| = 0,6\%$) la relaxation des contraintes se faisait par l'introduction de dislocations de désaccord (relaxation *plastique*), la surface restant plane, tandis que pour la même orientation et dans les mêmes conditions de croissance (i.e. Γ inchangé) mais pour un désaccord double ($x = 30\%$, $|\Delta a/a| = 1,2\%$) –et donc une barrière d'énergie vers le régime SK seize fois moindre !– la relaxation avait cette fois bien lieu par développement de facettes (relaxation *élastique*) et ce pour une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique plastique prévue par le modèle à l'équilibre [Ters-94].

De plus, après avoir confirmé le rôle favorable du désaccord $\Delta a/a$ pour la transition SK du Ge épitaxié sur Si-(001), Tersoff et LeGoues expliquèrent en terme d'augmentation cette fois-ci du Γ (donc de la barrière d'activation SK) l'inhibition, en présence d'arsenic (jouant donc un rôle de surfactant*), de la relaxation élastique au profit de la relaxation plastique [Ters-94].

* «*a substance that lowers surface tension, thereby increasing spreading and wetting properties*» d'après l'Encyclopaedia Britannica.

II.4. Synthèse des modèles de relaxation des contraintes hétéroépitaxiales à l'équilibre

Il existe donc deux modes concurrents de relaxation des contraintes emmagasinées en volume : le *plastique* (2D-MD) permettant de relaxer la contrainte à l'interface et l'*élastique* (SK), la relaxant par la surface. La seule prise en compte du désaccord de maille $\Delta a/a$ ne suffit pas à prévoir lequel de ces deux modes va l'emporter puisqu'à fort désaccord de maille il est des systèmes tel InAs/GaAs-(001) ($|\Delta a/a| = 6,7\%$) qui relaxent élastiquement [Gold-85] tandis que d'autres tel CdTe/ZnTe-(001) ($|\Delta a/a| = 5,8\%$) relaxent plastiquement [Cibe-90]. Une ébauche de réponse semble avoir été la prise en compte de la quantité d'énergie emmagasinée par la couche cohérente qui varie en $M(\Delta a/a)^2$ et qui, elle, diffère d'un facteur presque trois entre InAs/GaAs ($M = 79,4$ GPa) et CdTe/ZnTe ($M = 39,2$ GPa) ; on pourrait alors comprendre que dans le cas d'InAs/GaAs, beaucoup plus d'énergie s'emmagasinant, le système n'ait pas envie d'attendre la relaxation plastique et relaxe élastiquement vers 2 MC en créant des facettes. Au contraire, dans le cas du CdTe/ZnTe, une énergie élastique emmagasinée moindre permet à ce système d'atteindre son épaisseur critique plastique (vers 5 MC) pour se relaxer en formant des dislocations. Mais alors que penser des alliages $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ sur Si-(001), $|\Delta a/a| = 1,2\%$, $M = 167,6$ GPa, étudiés par Tersoff *et al.* et qui eux transitent élastiquement alors que leur énergie emmagasinée est presque six fois moindre que pour le système CdTe/ZnTe !

Il y a donc d'autres paramètres que $\Delta a/a$ et M à prendre en compte...

L'immense mérite des approches de Matthews et Tersoff, élaborées indépendamment l'une de l'autre pour des systèmes respectivement peu (Ge/GaAs) et assez fortement désaccordés (Ge/Si), est d'avoir introduit les notions clefs de gain et coût en énergie à relaxer respectivement plastiquement (δ contre E_{MD}) et élastiquement (ΔE_{el} contre $\Delta E_{surf.}$). La synthèse des deux, requise pour nos systèmes II-VI (CdTe/ZnTe et CdSe/ZnSe), a été initiée en 2001 au laboratoire par H. Mariette et nous a permis de dégager les paramètres-clefs qui conditionnent effectivement le mode de relaxation des contraintes [Tinj-03].

II.4.a. Modélisation unifiée des modes de croissance

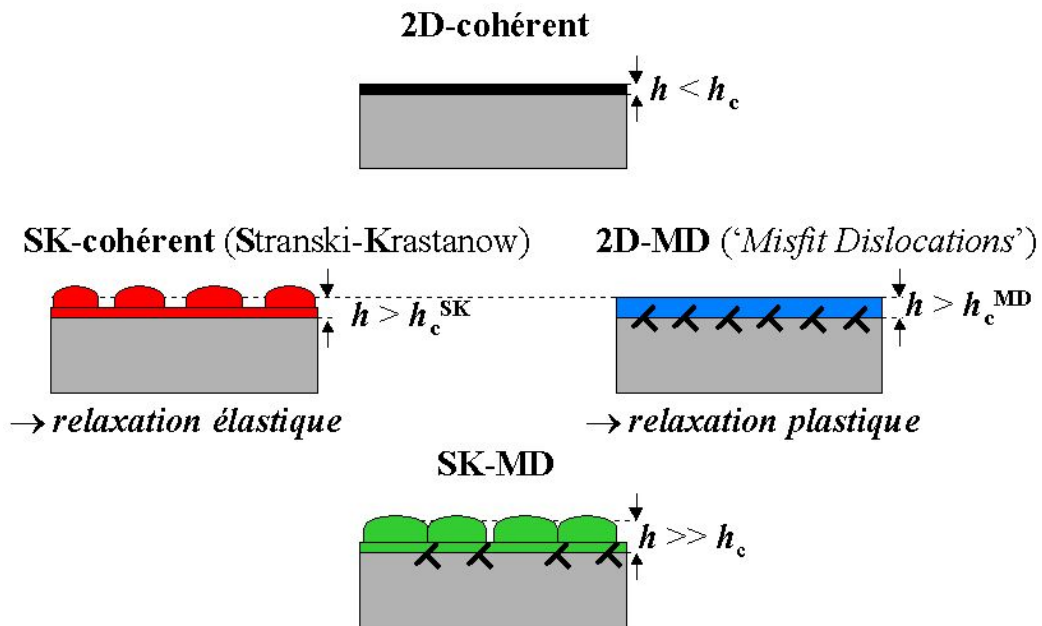


Fig. II.30. Modes de croissance cohérents : 2D, SK puis SK-MD et 2D-MD.

L'énergie totale (par unité de surface) de la couche épitaxiée pour les quatre modes de croissance illustrés Fig. II.30. : 2D, 2D-MD, SK et SK-MD, en fonction de l'épaisseur h s'écrit :

$$E^{2D}(h) = M (\Delta a/a)^2 h + \gamma^{2D} \quad (\text{où } \gamma^{2D} = \gamma_I + \gamma) \quad (\text{II.1})$$

$$E^{SK}(h) = (1 - \alpha) M (\Delta a/a)^2 h + \gamma^{2D} + \Delta\gamma \quad (\text{II.2})$$

$$E^{2D-MD}(h, d) = M \left[\left(1 - \frac{d_0}{d}\right) (\Delta a/a) \right]^2 h + \frac{2}{d} E_{MD}(h) + \gamma^{2D} \quad (\text{II.3})$$

$$E^{SK-MD}(h, d) = (1 - \alpha) M \left[\left(1 - \frac{d_0}{d}\right) (\Delta a/a) \right]^2 h + \frac{2}{d} E_{MD}(h) + \gamma^{2D} + \Delta\gamma \quad (\text{II.4})$$

L'épaisseur h doit être au moins supérieure à 1 MC pour qu'il y ait effectivement mouillage ...et que la théorie de l'élasticité continue puisse être poussée dans ses retranchements.

II.4.b. La transition élastique (SK)

- Épaisseur critique élastique h_c^{SK}

Dans l'équation II.2, α est la proportion d'énergie élastique relaxée par la formation d'îlots SK, îlots dont les facettes entraînent un surcoût d'énergie de surface $\Delta\gamma (= \gamma^{SK} - \gamma)$. On peut ainsi immédiatement déduire l'épaisseur critique h_c^{SK} à partir de laquelle le mode de croissance SK devient plus favorable en énergie que le mode 2D c'est-à-dire lorsque l'énergie élastique relaxée $\alpha M (\Delta a/a)^2 h (> 0)$ devient supérieure au coût en énergie de surface $\Delta\gamma$:

$$h_c^{SK} = \frac{\Delta\gamma}{\alpha M (\Delta a/a)^2}$$

épaisseur critique d'autant plus petite que le surcoût en énergie de surface $\Delta\gamma$ est faible et le taux de relaxation α fort. h_c^{SK} est inversement proportionnelle à $M(\Delta a/a)^2$ qui quantifie bien la quantité d'énergie emmagasinée dans la couche cohérente ; plus elle est importante, plus la relaxation SK sera facilitée. La dépendance enfin de h_c^{SK} en $(\Delta a/a)^{-2}$ confirme que pour un système pas assez désaccordé ($|\Delta a/a| < 1\%$, typiquement), la relaxation SK deviendra quasi impossible.

- Proportion α d'énergie élastique relaxée par la transition SK

Nous avons précédemment rappelé, pour un îlot pyramidal tronqué, la quantité d'énergie $\Delta E_{el.} (< 0)$ relaxée grâce à la transition SK [Ters-93], soit avec la notation α :

$$-\Delta E_{el.} \approx \alpha M (\Delta a/a)^2 H \times (L+L')^2/4$$

$$\text{i.e. } \alpha \approx 4 (1-\nu) M H \ln[e^{3/2} (L+L') \tan \theta / (2H)] / (\pi \mu (L+L')) = 40\%$$

α calculé avec les valeurs standards : $\nu = 1/3$, $M = 100$ GPa, $\mu = 33$ GPa, $H = 5$ nm, $(L+L') = 100$ nm, $\tan \theta = 1/2$ ($\theta \approx 26^\circ$ i.e. $L = 60$ nm et $L' = 40$ nm), soit un rapport de forme d'environ 1 pour 10.

Eaglesham *et al.* estimèrent dès 1990 à 35% environ la relaxation α permise par la formation d'îlots cohérents de Ge/Si-(001) [Eagl-90]. En 1991, Vanderbilt *et al.* obtinrent, par un calcul aux éléments finis mais à deux dimensions seulement, un taux analogue (38%) pour un rapport de forme H/L standard de 1:10 [Vand-91]. Plus récemment, Bimberg *et al.* calculèrent, toujours en éléments finis mais à trois dimensions, un taux de relaxation de 40% dans le cas d'îlots pyramidaux ayant des facettes formant un angle θ de 30° [Bimb-99] cf. Fig. II.31.

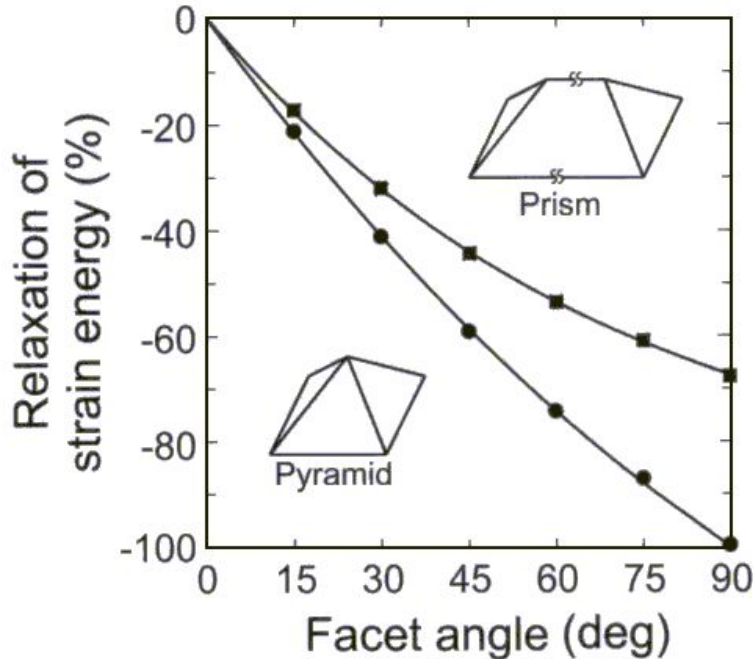


Fig. II.31. Taux de relaxation $-\alpha$ de l'énergie élastique pour des îlots cohérents de formes respectivement pyramidale (îlot isotrope, courbe du bas) et prismatique (anisotrope, courbe du haut). Pour des facettes inclinées de 30° , on trouve un taux α d'environ 40% [Bimb-99].

Un calcul plus rigoureux du taux de relaxation élastique α requiert une approche non plus 'macroscopique', basée sur la théorie élastique des milieux continus, mais 'microscopique' : à l'échelle atomique grâce au formalisme de Keating (méthode VFF 'Valence Force Field') qui tient compte du caractère covalent des liaisons semiconductrices (avec leur invariance c_2 et non plus son approximation par c_4 comme en élasticité continue – approximation qui nous fit, par exemple, considérer précédemment les quatre facettes des îlots comme équivalentes–) [Keat-66], [Pryo-98].

La contrainte emmagasinée dans la couche résulte cette fois de la distorsion des liaisons covalentes en traction/compression ('bond stretching') et torsion ('bond bending').

Le formalisme de Keating fait donc se ramener à seulement deux le nombre de constantes élastiques indépendantes (α et β cf. annexe élasticité) alors que nous avons vu qu'il en faut trois (C_{11} , C_{12} et C_{44}) pour complètement décrire les propriétés élastique d'un cristal cubique non isotrope. Ceci est particulièrement gênant pour les composés iono-covalents III-V et II-VI* pour lesquels la relation de Keating (reliant C_{44} à C_{11} et C_{12} , ou à α et β) ne s'applique plus aussi bien que pour les éléments IV (covalents). Cette approche, a priori meilleure, est donc quelque peu mise en défaut pour les systèmes III-V (InAs/GaAs) et II-VI (CdTe/ZnTe, CdSe/ZnSe), à moins de tenir compte de leur ionicité [Mart-70].

Dans tout ce qui suit, le taux moyen de relaxation élastique α sera pris égal à 40%.

* pour le CdTe par exemple, C_{44} est sous-estimé de 25% (cf. annexe élasticité).

• **Augmentation $\Delta\gamma$ de l'énergie de surface consécutive à l'apparition d'îlots SK**

L'énergie de surface γ^{SK} d'une couche tridimensionnelle vaut :

$$\gamma^{\text{SK}} = \gamma + \Delta\gamma = \gamma(1 - \rho) + \rho \frac{\gamma_F}{\cos\theta}$$

où $\Delta\gamma$ est le coût en énergie de surface pour passer de 2D à SK,
 ρ le taux de couverture en îlots (projection des facettes sur la surface),
 γ_F l'énergie de surface de ces facettes et
 θ l'angle de contact qu'elles forment avec la surface plane d'énergie γ .

Le bilan $\Delta\gamma$ d'énergie de surface pour passer d'une couche 2D à 3D (SK) s'écrit donc :

$$\Delta\gamma = \gamma^{\text{SK}} - \gamma = \rho \left(\frac{\gamma_F}{\cos\theta} - \gamma \right)$$

Relation dont on peut vérifier la cohérence des conditions aux limites :

à $\theta = 0$, $\gamma_F = \gamma$ et donc $\Delta\gamma = 0$ (contrairement au Γ introduit par Tersoff qui n'est alors plus défini à $\theta = 0$), tandis que lorsque θ tend vers 90° , $\Delta\gamma$ tend vers l'infini.

Le ratio ρ , facettes sur surface, est fonction de la forme des boîtes et de leur densité D :

$$\begin{aligned} \rho &= D \times \pi (L/2)^2 \text{ pour des boîtes coniques de diamètre } L, \\ &= D \times L^2 \text{ pour des boîtes pyramidales de base carrée } L \text{ et,} \\ &= D \times (L^2 - L'^2) \text{ pour des pyramides tronquées de terrasse } L' \text{ (cf. Fig. II.27).} \end{aligned}$$

Dans ce dernier cas, qui est celui traité dans le modèle de Tersoff [Ters-93, 94], on trouve la relation entre $\Delta\gamma$ et Γ (et donc ΔE_{surf}) :

$$\begin{aligned} \Delta\gamma &= D \times (L^2 - L'^2) \left(\frac{\gamma_F}{\cos\theta} - \gamma \right) \\ &= D \times (L + L') (L - L') \left(\frac{\gamma_F}{\cos\theta} - \gamma \right) \\ &= D \times (L + L') \frac{2H}{\tan\theta} \left(\frac{\gamma_F}{\cos\theta} - \gamma \right) \\ &= D \times (L + L') 2H \left(\frac{\gamma_F}{\sin\theta} - \frac{\gamma}{\tan\theta} \right) \\ &= D \times (L + L') 2H \Gamma \\ &= D \times \Delta E_{\text{surf}}. \end{aligned}$$

où $\Delta\gamma$ et Γ sont des énergies par unité de surface (en J/m² ou meV/Å²) et ΔE_{surf} une énergie.

N.B. Dans l'absolu le surcoût $\Delta\gamma$ est lié au taux de relaxation α .

Dans le cas nous intéressant de mouillage du substrat par la couche épitaxiée, le bilan $\Delta\gamma$ est toujours positif : $\gamma^{SK} > \gamma$ donc $\gamma_F > \gamma \cos \theta$, c'est-à-dire que la création d'îlots entraîne un surcoût en énergie de surface. Si $\Delta\gamma$ était négatif, on aurait affaire au mode de croissance Volmer-Weber (cf. page 4)

Ceci n'exclut toutefois pas que l'énergie de surface γ_F des facettes puisse être plus faible que γ car c'est le terme corrigé géométriquement, $\gamma_F/\cos \theta$, qui est à prendre en compte.

L'ordre de grandeur des énergies de surface est le Joule par m² (la centaine de meV par Å²). Ces énergies peuvent être déduites, via l'équation de Griffith (1920) modifiée, d'expériences de clivage de monocristaux ; c'est ainsi que l'on remonte à $1,14 \pm 0,14$ J/m² (71 ± 9 meV/Å²) pour le Si-(111)* et à $0,86 \pm 0,15$ J/m² (54 ± 9 meV/Å²) pour le GaAs-(110)* [Mess-81]. Ces énergies, reliées à la rupture des liaisons atomiques/moléculaires entre les plans cristallins, doivent légèrement surestimer les énergies de surfaces réelles car les surfaces clivées ne restent pas avec leurs liaisons pendantes mais se reconstruisent ou relaxent afin d'abaisser un peu leur énergie de surface (cf. Fig. II.32).

* le silicium, composé d'atomes tous identiques, se clive suivant les plans denses {111}. Pour le GaAs, en revanche, son 'hétéronucléarité' fait que ces plans ne sont plus ceux de moindre énergie de clivage à cause de leur polarité (on distingue en effet dorénavant les plans (111) terminés cations (Ga) de ceux terminés anions(As)) et c'est donc suivant l'orientation (110), neutre car contenant le même nombre de cations que d'anions, qu'il va se cliver.

Moll, Pehlke *et al.* calculèrent *ab initio*, en se restreignant aux quatre grandes orientations de bas indices de Miller : (100), (110), (111) et $(-1-1-1)$ et en considérant pour chacune d'elles plusieurs reconstructions de surface différentes (Cf. Fig. II.32), les énergies de surface de GaAs [Moll-96] puis d'InAs [Pehl-97] suivant les conditions de croissance (riches As ou Ga, respectivement In).

Pour InAs par exemple, ils aboutirent aux énergies minimales (et donc aux reconstructions correspondantes) récapitulées ci-dessous.

Orientation	Reconstruction In	γ^{In} (meV/Å ²)	Reconstruction As	γ^{As} (meV/Å ²)
(0 0 1)	$\alpha(2 \times 4)$	$49 = \gamma^{\text{In}(001)}$	$\beta 2(2 \times 4)$	$44 = \gamma^{\text{As}(001)}$
(0 1 1)	Ø, clivée relaxée	41	Ø, clivée relaxée	41
(1 1 1) terminée In	In lacune (2×2)	42	In lacune (2×2)	42
$(-1-1-1)$ terminée As	In adatome (2×2)	55	As trimère (2×2)	36

Tableau II.1. Énergies de surface minimales calculées *ab initio*, suivant les conditions de croissance (riches-In ou As), pour les surfaces cristallines de bas indices de l'InAs [Pehl-97]. L'orientation (001) étant usuellement prise pour le substrat ; les autres orientations vont constituer celles des facettes du futur îlot SK.

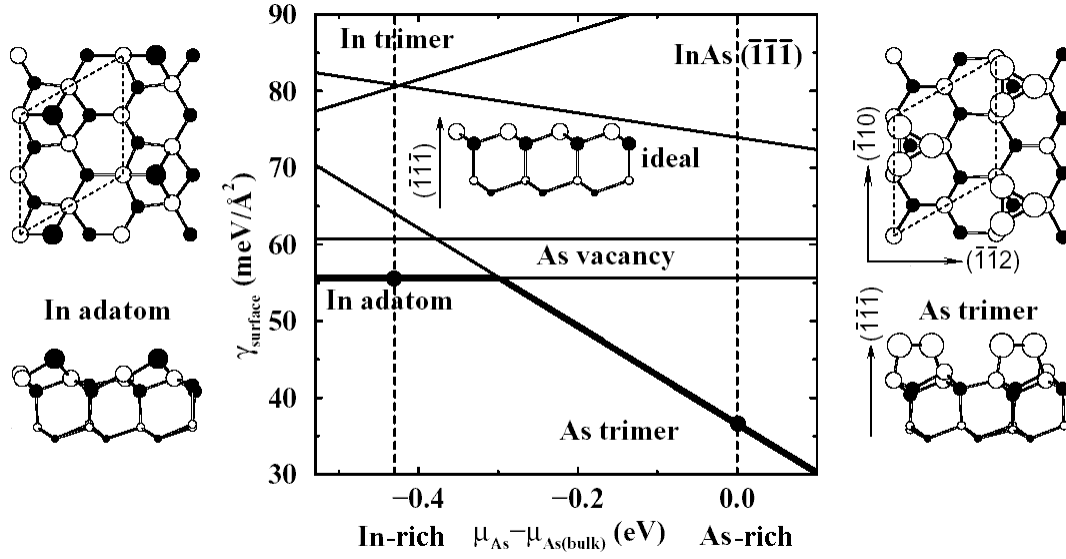


Fig. II.32. Énergie de surface (en gras) de la $(-1-1-1)$ terminée As (surface non reconstruite en encart, vue de côté) en fonction du potentiel chimique d'As (les conditions riches-As sont matérialisées par les pointillés de droite ($\mu_{\text{As}} = \mu_{\text{As(bulk)}}$), les riches-In par ceux de gauche) et des reconstructions de la surface (celles correspondant aux énergies minimales en conditions riches-In et As sont représentées respectivement à gauche et à droite) d'après [Pehl-97].

La transition SK d'InAs sur GaAs-(001) se faisant en conditions de croissance riches élément V (As), on s'attend donc à former des îlots avec des facettes $\{-1-1-1\}$ relativement développées (facettes $(1-1\ 1)$ et $(-1\ 1\ 1)$ en l'occurrence). Pehlke et al. appliquèrent aux énergies de surface γ^{As} précédentes la construction de Wulff (1901) afin de trouver la forme d'équilibre d'une boîte d'InAs épitaxiée sur GaAs (en négligeant toutefois au passage l'influence des contraintes sur les énergies de surface), ils obtinrent ainsi l'îlot représenté Fig. II.33 (par troncature [Kern-78] de la forme d'équilibre tridimensionnelle [Moll-96]).

Les faces $(1-1\ 1)$ et $(-1\ 1\ 1)$ de cet îlot représentent, projetées, environ 45% des facettes (cf. Fig. II.33), contre 15% pour les $\{111\}$ et 40% pour les $\{110\}$. Ces facettes sont inclinées des angles θ respectivement 55° et 45° .

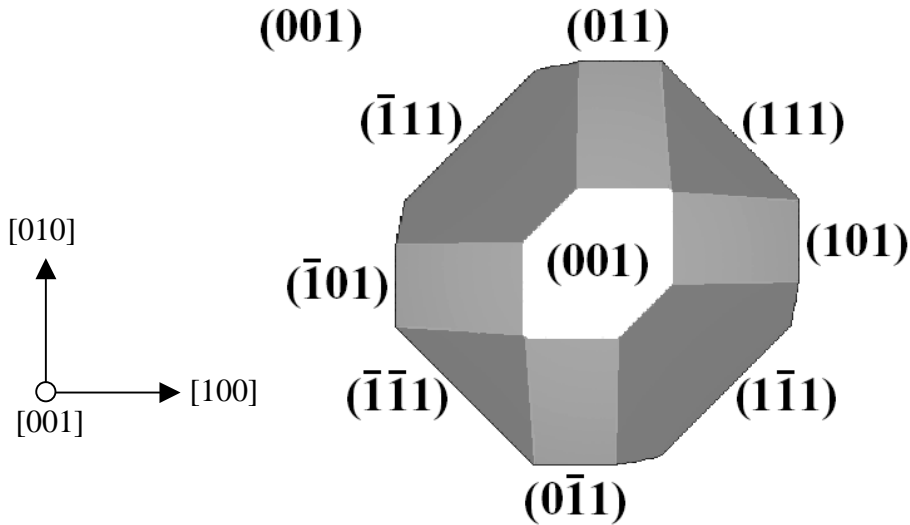


Fig. II.33. Forme d'équilibre, en conditions riches As, d'un îlot d'InAs (vu de dessus) composé des seules facettes $\{111\}$, $\{-1-1-1\}$ et $\{110\}$ et d'une terrasse (001) [Pehl-97].

On remonte ainsi à une bonne estimation* de l'énergie de surface effective $\gamma_F^{As}/\cos\theta$ en conditions riches As :

$$(45\% \times 36 + 15\% \times 42)/\cos(55^\circ) + (40\% \times 41)/\cos(45^\circ) = 62,5 \text{ meV/\AA}^2.$$

Si enfin l'hypothèse d'un taux de couverture ρ en facettes de 30% environ est faite, on remonte à un surcoût en énergie de surface, sous conditions riches-As ($\gamma^{As(001)} = 44 \text{ meV/\AA}^2$), $\Delta\gamma^{As}$ estimé à :

$$\Delta\gamma^{As} \approx 0,3 \times (62,5 - 44) = 5,5 \text{ meV/\AA}^2.$$

Sous conditions riches-In ($\gamma^{In(001)} = 49 \text{ meV/\AA}^2$, $\gamma_F^{In}/\cos\theta = 77,5 \text{ meV/\AA}^2$), le même îlot entraîne cette fois-ci un surcoût $\Delta\gamma^{In}$ de :

$$\Delta\gamma^{In} \approx 0,3 \times (77,5 - 49) = 8,5 \text{ meV/\AA}^2$$

soit un coût presque doublé par rapport à celui calculé en conditions riches-As.

On comprend alors que ce soit sous conditions riches-As (élément V), et non In, que les îlots se forment [Gold-85] (îlots observés dès 1985 car la croissance usuelle des arséniures se fait justement sous arsenic et non indium ou gallium qui aboutissent à la formation de gouttes métalliques en surface). On remarque au passage que si, sous indium, l'énergie de surface $\gamma^{In(001)}$ a un peu augmenté, celle $\gamma_F^{In}/\cos\theta$ des îlots a augmenté encore plus, rendant au final le bilan d'énergie $\Delta\gamma$ plus grand et la croissance bidimensionnelle [Tour-93].

Il faut noter cependant que ces auteurs n'ont considéré dans leurs calculs d'énergie de surface que des orientations de bas indices (donc de fort angle θ de contact avec la (001) or $\Delta\gamma$ est en $\gamma_F/\cos\theta$), ces facettes ont néanmoins été expérimentalement observées comme, par exemple, sur le système $\text{InP}/\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ -(001), $\Delta a/a = -3,7\%$ [Geor-95].

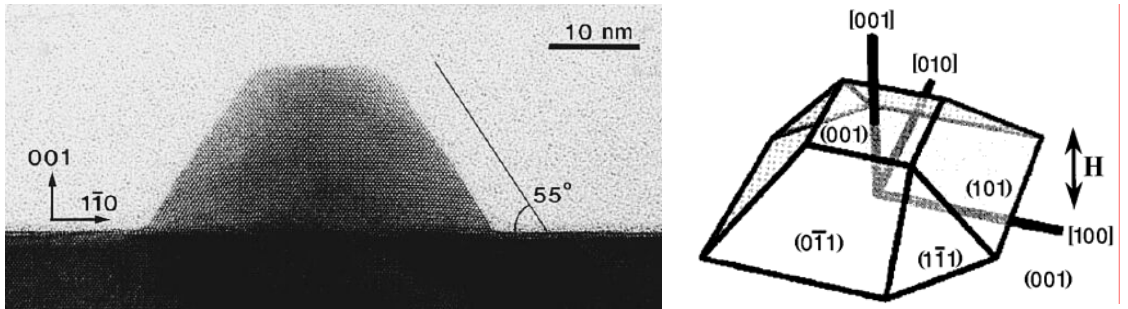


Fig. II.34. Ilot SK d' $\text{InP}/\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ observé, non encapsulé, au TEM haute résolution [Geor-95] et sa géométrie en perspective [Pryo-97].

Des facettes d'indices plus élevés, du type $\{11n\}$ (avec $n = 2, 3, \dots$), peuvent toutefois aussi se former ; si leur coût par unité de surface avoisine celui des orientations précédentes, elles forment avec la surface (001) un angle θ moindre \rightarrow à n important, θ tend vers 0 \rightarrow d'où une diminution du terme en $\gamma_F/\cos(\theta)$. En revanche le taux ρ de couverture en facettes (projetées sur la surface) peut être lui légèrement accru.

* la forme de l'îlot évoluant en cours de croissance, le ratio des facettes change donc un peu mais les $(1\bar{1}1)$ et $(\bar{1}11)$ demeurent favorisées par rapport aux (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ [Pehl-97].

II.4.c. La transition plastique (MD)

Celle-ci s'opère entre les modes de croissance 2D (2D-cohérent et 2D-MD) dont les équations II.1 et II.3 sont rappelées ci-dessous :

$$E^{2D}(h) = M(\Delta a/a)^2 h + \gamma^{2D} \quad (\text{II.1})$$

$$E^{2D-MD}(h, d) = (1 - \frac{d_0}{d})^2 M(\Delta a/a)^2 h + \frac{2}{d} E_{MD}(h) + \gamma^{2D} \quad (\text{II.3})$$

La déformation dans le plan passant de $|\Delta a/a|$ à $(1 - d_0/d)|\Delta a/a|$, l'énergie élastique emmagasinée dans la couche est abaissée de $(d_0/d)(2 - d_0/d)M(\Delta a/a)^2 h$ (> 0) à condition toutefois que cette libération d'énergie soit justement supérieure au coût en énergie, égal à $2E_{MD}(h)/d$, requis pour créer à l'interface ce réseau de dislocations de désaccord.

- **Épaisseur critique plastique h_c^{MD}**

On en déduit l'épaisseur critique h_c^{MD} à partir de laquelle le mode de croissance 2D-MD devient plus favorable en énergie que le mode 2D cohérent c'est-à-dire lorsque l'énergie élastique relaxée plastiquement, $\approx 2(d_0/d)M(\Delta a/a)^2 h^*$, devient supérieure au coût en énergie $2E_{MD}(h)/d$ à créer un réseau de dislocations de désaccord à l'interface :

$$h_c^{MD} = \frac{E_{MD}(h_c^{MD})}{d_0 M(\Delta a/a)^2} = \frac{E_{c-MD}}{d_0 M(\Delta a/a)^2}$$

avec $E_{c-MD} = E_{MD}(h_c^{MD})$, l'énergie requise pour former, à $h = h_c^{MD}$, les premières dislocations de désaccord à l'interface, cf. Fig. II.35.

On remarquera, au passage, l'analogie formelle avec le seuil élastique h_c^{SK} en $\frac{\Delta \gamma}{\alpha M(\Delta a/a)^2}$.

* via le fait qu'au franchissement du seuil plastique la distance d soit très grande (infinie même à h_c^{MD}) devant d_0 i.e. $d_0/d \rightarrow 0$ c'est-à-dire $(1 - d_0/d)^2 \approx 1 - 2d_0/d$.

- **Proportion d_0/d du désaccord accommodée plastiquement**

Dans l'équation II.3, d est la distance moyenne entre dislocations de désaccord à l'interface couche-substrat et d_0 la distance minimale entre ces dislocations telle que la contrainte soit totalement relaxée plastiquement (ce qui dans la pratique n'est jamais le cas ; toute couche n'étant relaxée que partiellement i.e. $d > d_0$). Le rapport d_0/d est donc la proportion du désaccord de maille accommodée plastiquement ; la déformation élastique résiduelle de la couche valant, après relaxation plastique :

$$|\varepsilon_{//}| = |\Delta a/a| - \delta = |\Delta a/a| - \frac{b_{eff}}{d} = |\Delta a/a| (1 - \frac{d_0}{d})$$

$$\text{i.e. } d_0 = \frac{b_{eff}}{|\Delta a/a|} \text{ où } b_{eff}^{60^\circ} = \frac{b}{2} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

d_0 dépend de b_{eff} donc de l'hypothèse faite sur la nature des dislocations de désaccord, prises ici les plus proches de la réalité [Cibe-90] [Ishi-96], c'est-à-dire mixtes '60°'.

Il est important de noter que d_0 varie en $|\Delta a/a|^{-1}$ d'où, pour l'épaisseur critique :

$$h_c^{\text{MD}} = \frac{E_{\text{c-MD}}}{d_0 M (\Delta a/a)^2} = \boxed{\frac{E_{\text{c-MD}}}{b_{\text{eff}} M |\Delta a/a|}}$$

L'épaisseur critique plastique, en $|\Delta a/a|^{-1}$, croît donc moins vite que l'épaisseur critique élastique h_c^{SK} – en $(\Delta a/a)^{-2}$ – à mesure que le désaccord de maille diminue. On pressent ainsi que pour les petits désaccords de maille (typiquement inférieurs au pour-cent), la relaxation plastique sera plus favorable que l'élastique.

N.B. d_0 est de l'ordre de 4 ~ 5 nm au moins (soit ≈ 15 MC cf. annexe élasticité).

- **Énergie $E_{\text{c-MD}}$ requise pour former les premières dislocations de désaccord**

L'épaisseur h épitaxiée étant très inférieure devant l'espacement d entre dislocations ($> d_0$), nous avons vu que l'énergie requise pour former à l'interface couche-substrat une dislocation de désaccord de type 60° vaut :

$$E_{\text{MD } 60^\circ}(h) = \frac{\mu_{\text{int.}} b^2 (1 - \nu/4)}{4\pi(1 - \nu)} \left(\ln\left(\frac{h}{b}\right) + 1 \right)$$

énergie tracée ci-dessous, Fig. II.35, pour différents systèmes désaccordés.

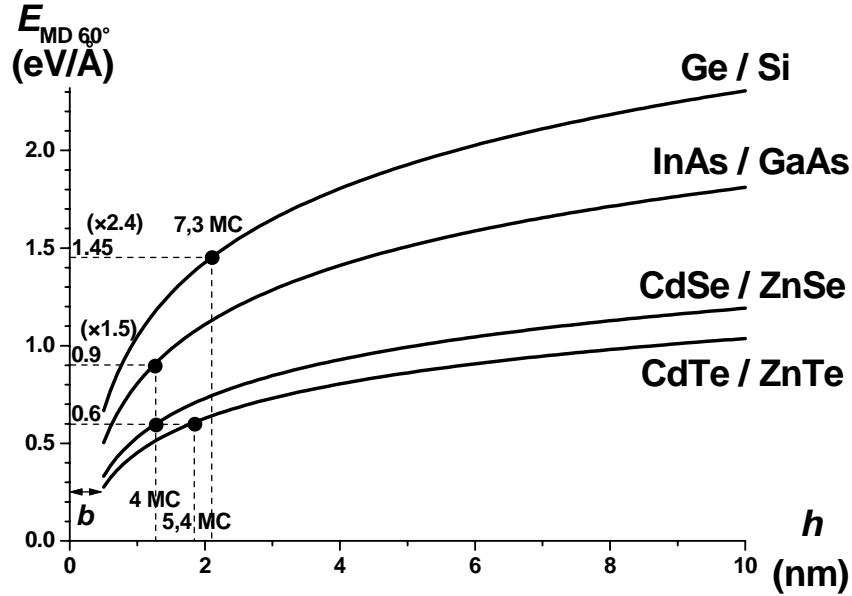


Fig. II.35. Énergie, par unité de longueur, de formation des dislocations de désaccord de type 60° en fonction de l'épaisseur h épitaxiée, dans les cas du CdTe/ZnTe, du CdSe/ZnSe, d'InAs/GaAs et du Ge/Si. Les points indiquent les énergies requises $E_{\text{c-MD } 60^\circ} (= E_{\text{MD } 60^\circ}(h_c^{\text{MD}}))$ pour former les premières dislocations de désaccord pour ces quatre systèmes.

Si l'énergie requise pour former ces dislocations augmente certes avec l'épaisseur h , elle croît cependant moins rapidement (en $\ln(h)$ cf. Fig. II.35) que l'énergie élastique emmagasinée par la couche cohérente (en $M(\Delta a/a)^2 h$). On retrouve bien là le fait qu'au-delà

de l'épaisseur critique plastique h_c^{MD} le système couche/substrat ait intérêt à former ses premières dislocations de désaccord. Le coût en énergie de ces dislocations varie presque d'un facteur trois entre les systèmes d'éléments IV (réputés pour leur rigidité) et ceux fait de composés II-VI (plus mous cf. annexe élasticité). Si toutefois l'énergie requise pour créer une portion de dislocation de désaccord est moindre pour les semi-conducteurs II-VI que pour les III-V et éléments IV, l'énergie élastique emmagasinée, proportionnelle à M , est elle aussi moindre tant et si bien que le rapport $E_{\text{c-MD}}/M$ que l'on retrouve ci-dessus dans l'expression de h_c^{MD} , ne varie pas tant entre familles de matériaux. A désaccords de maille voisins ($\approx 6\%$), les épaisseurs critiques plastiques h_c^{MD} sont donc voisines pour CdTe/ZnTe (5,8%), CdSe/ZnSe (6,3%) et InAs/GaAs (6,7%) cf. Fig. II.35.

Enfin, via $h_c^{\text{MD}} = \frac{E_{\text{MD } 60^\circ}(h_c^{\text{MD}})}{b_{\text{eff}} M |\Delta a/a|}$, on retrouve l'épaisseur critique calculée par Matthews :

$$h_c^{\text{MD}} = \frac{E_{\text{c-MD } 60^\circ}}{b_{\text{eff}} M |\Delta a/a|} = \frac{\mu_{\text{int}} b(1-\nu/4)}{2\pi M |\Delta a/a|(1-\nu)} \left(1 + \ln \left(\frac{h_c^{\text{MD}}}{b} \right) \right) \text{ via } b_{\text{eff } 60^\circ} = b/2.$$

II.4.d. Critère de minimisation de l'énergie

Sous réserve que la couche épitaxiée soit à l'équilibre thermodynamique, son mode effectif de croissance est celui correspondant à l'énergie totale minimale (sorte de principe de moindre action).

- **Minimisation de l'énergie des modes relaxés plastiquement**

Alors que les énergies décrivant les modes de croissance cohérents 2D et SK (équations II.1 et II.2) ne dépendent que de l'épaisseur h , les énergies des modes relaxés plastiquement 2D-MD et SK-MD (équations II.3 cf. nappe Fig. II.36, et II.4) dépendent aussi de la distance d entre dislocations :

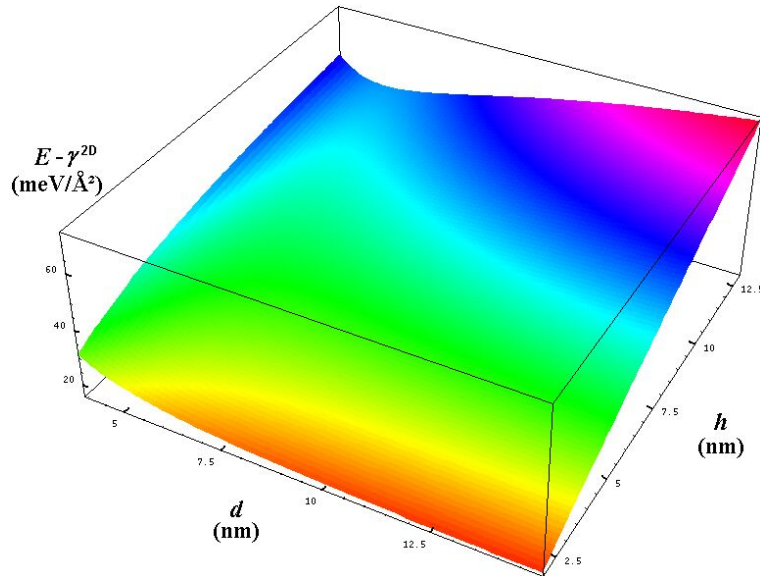


Fig. II.36. Énergie du mode de croissance 2D-MD en fonction de l'espacement d entre dislocations et de l'épaisseur h épitaxiée (nappe tracée avec les paramètres du CdTe/ZnTe).

A épaisseur h fixée, la distance d entre dislocations (ou leur densité linéique $2/d$) est optimisée afin de minimiser les énergies correspondantes.

Soit, pour le mode de croissance 2D-MD, décrit par l'équation II.3 :

$$\text{via } \left. \frac{\partial E^{2D-MD}}{\partial 1/d} \right|_h = 0 = -d_0 \left(1 - \frac{d_0}{d}\right) M \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 h + E_{MD}(h),$$

$$\text{d'où } \left(1 - \frac{d_0}{d^{opt}}\right) h = \frac{E_{MD}(h)}{d_0 M (\Delta a/a)^2} = h_c^{MD} \text{ (à } d^{opt} \rightarrow +\infty)$$

—d'où $\varepsilon_{//}^{opt.}$ en h^{-1} via $\varepsilon_{//} = (1 - d_0/d) \times \Delta a/a$, cf. ult. chapitre II : $\delta = |\Delta a/a - \varepsilon_{//}^{opt.}| = |\Delta a/a| \times d_0/d^{opt.}$ —

soit la distance optimale $d^{opt} = \frac{d_0}{1 - \frac{h_c^{MD}}{h}}$ qui n'est définie que pour $h > h_c^{MD}$ (cf. Fig. II.37).

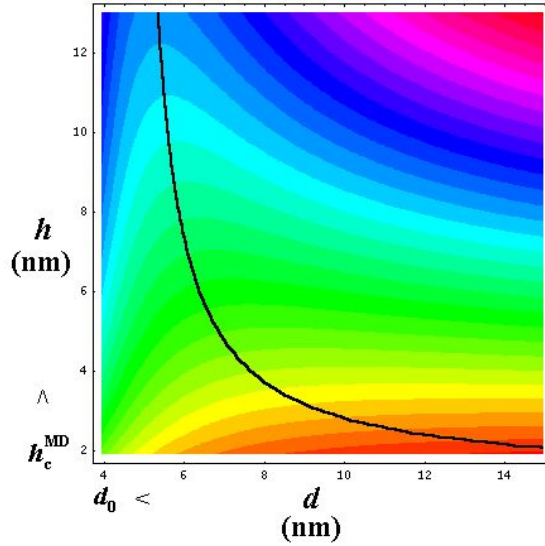


Fig. II.37. Nappe de la Fig. II.36, vue de dessus. Le trait noir relie d à h via $d^{opt}(h)$ de sorte que l'énergie du mode 2D-MD soit minimale.

En réinjectant d^{opt} dans l'équation II.3, on en déduit l'énergie minimale du mode 2D-MD :

$$E^{2D-MD}(h) = \frac{-E_{MD}^2(h)}{d_0^2 M (\Delta a/a)^2 h} + \frac{2}{d_0} E_{MD}(h) + \gamma^{2D} \text{ définie pour } h > h_c^{MD} \quad (\text{II.3}')$$

de même on obtient, pour énergie minimale du mode SK-MD, l'équation II.4' :

$$E^{SK-MD}(h) = \frac{-E_{MD}^2(h)}{(1-\alpha)d_0^2 M (\Delta a/a)^2 h} + \frac{2}{d_0} E_{MD}(h) + \gamma^{2D} + \Delta\gamma \quad (\text{II.4}')$$

$$\text{définie pour } h > h_c^{SK-MD} = \frac{E_{c-SKMD}}{(1-\alpha)d_0 M (\Delta a/a)^2}$$

où $E_{c-SKMD} = E_{MD}(h_c^{SK-MD})$, est l'énergie requise pour former, à partir du mode SK-cohérent, les premières dislocations de désaccord (apparaissant d'ailleurs plutôt en bord d'îlot cf. [John-97]).

• **Minimisation de l'énergie totale**

Pour les quatre modes de croissance 2D, SK, 2D-MD et SK-MD, l'énergie de la couche épitaxiée ne dépend désormais plus que d'une seule variable : son épaisseur h (cf. équations II.1, II.2, II.3' et II.4'). Le mode effectif de croissance étant celui d'énergie minimale (hypothèse d'équilibre), le simple tracé de l'énergie totale E en fonction de h donne, suivant les matériaux et les conditions de croissance, soit la transition plastique (Fig. II.38), soit la transition élastique (Fig. II.39).

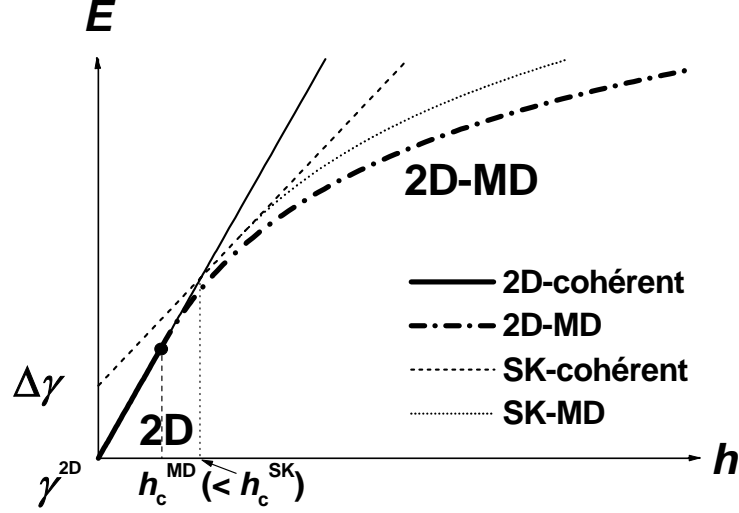


Fig. II.38. Transition plastique (MD) : au dépassement de l'épaisseur critique h_c^{MD} , la couche reste 2D mais passe de totalement cohérente à partiellement relaxée (mode 2D-MD).

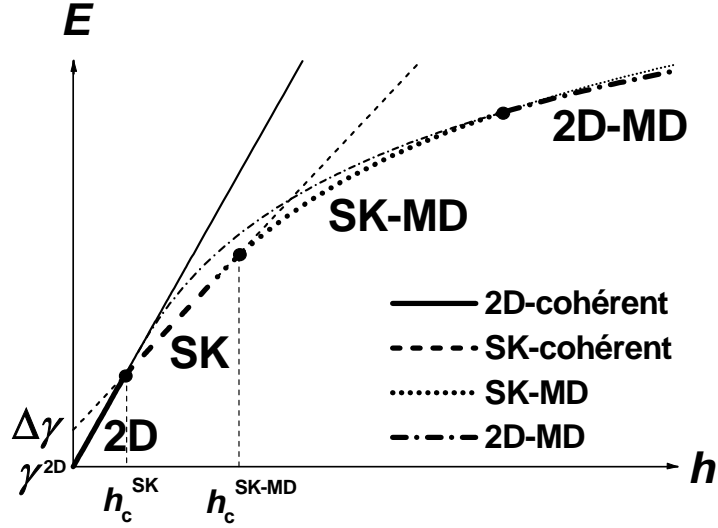


Fig. II.39. Transition élastique (SK) : au dépassement de l'épaisseur critique h_c^{SK} , la couche passe de 2D à SK en demeurant cohérente. N.B. Avec l'augmentation de la quantité de matière, il devient ensuite encore plus favorable aux îlots de relaxer plastiquement (mode SK-MD au dépassement de l'épaisseur critique h_c^{SK-MD}) puis, aux grandes épaisseurs, le régime 2D-MD redevient le plus favorable (coalescence des îlots).

C'est donc la plus petite des deux épaisseurs critiques h_c^{MD} et h_c^{SK} qui conditionne le mode de relaxation : plastique ou élastique.

• Transition SK d'InAs/GaAs-(001)

Cette transition a été observée un peu avant la seconde monocouche d'InAs sur GaAs-(001), en conditions riches élément V (As) [Gold-85], [Lede-96].

Notre modèle permet, avec les paramètres de la littérature et sans ajustement, de rendre compte quantitativement de la transition SK à 1,7 MC [Géra-95] :

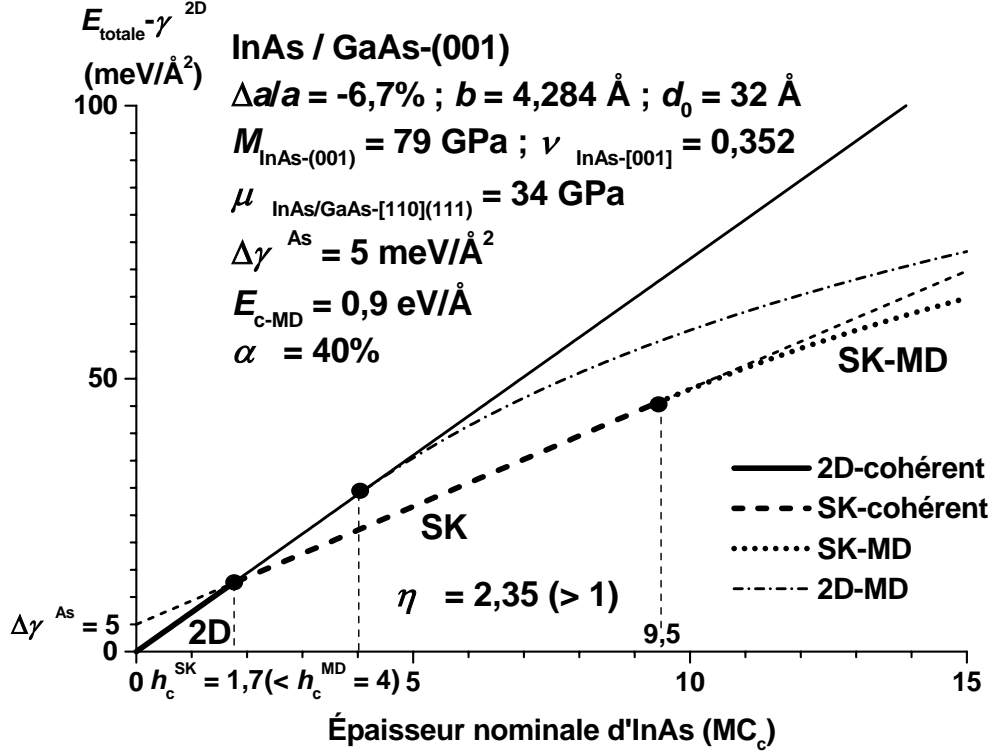


Fig. II.40. Énergie totale d'une couche d'InAs épitaxiée sur GaAs-(001) en conditions riches élément V (As).

N.B. les monocouches moléculaires reportées en abscisse (MC_c) correspondent aux monocouches totalement contraintes suivant la direction de croissance : $a_{\perp}/2 = a(1+\varepsilon_{\perp})/2$. Ceci introduit donc, après la première épaisseur critique, une petite erreur de quelques % (l'ordre de grandeur du désaccord de maille) sur les épaisseurs lues.

Goldstein *et al.* rapportèrent dès 1985 que, suivant l'excès d'arsenic, l'épaisseur critique plastique h_c^{SK} pouvait légèrement varier autour 2 MC.

Ceci s'interprète directement par une légère variation de $\Delta\gamma$ avec les conditions de croissance (As) et donc du seuil h_c^{SK} en $\frac{\Delta\gamma}{\alpha M (\Delta a/a)^2}$ (modifier $\Delta\gamma$ revient, graphiquement Fig. II.40, à

translater vers le haut ou le bas la droite d'ordonnée à l'origine $\Delta\gamma$ et donc à déplacer son intersection h_c^{SK} avec la droite passant par l'origine).

On remarque que le seuil de relaxation élastique étant inférieur au plastique, ce dernier est court-circuité par la transition SK.

• **Transition plastique du CdTe/ZnTe-(001)**

Cette transition a été observée expérimentalement, en conditions riches élément II (Cd), vers la cinquième monocouche de CdTe sur ZnTe-(001) [Cibe-90] :

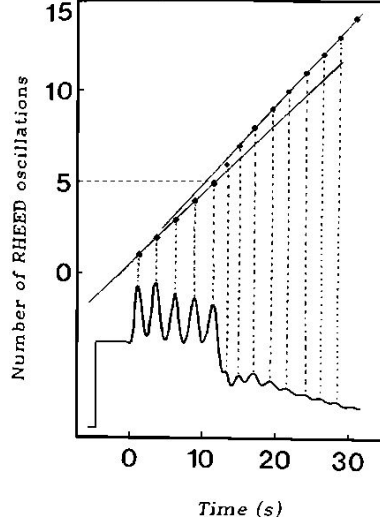


Fig. II.41. Relaxation plastique observée au RHEED vers 5 MC de CdTe/ZnTe. La continuation des oscillations RHEED après relaxation atteste du caractère toujours 2D de la couche relaxée (diagramme RHEED demeurant avec des tiges diffuses de diffraction).

Notre formalisme en rend encore bien compte avec cette fois-ci un renseignement sur $\Delta\gamma$ qui doit être au moins supérieur à $6 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ (tracé pour 10, Fig. II.42) :

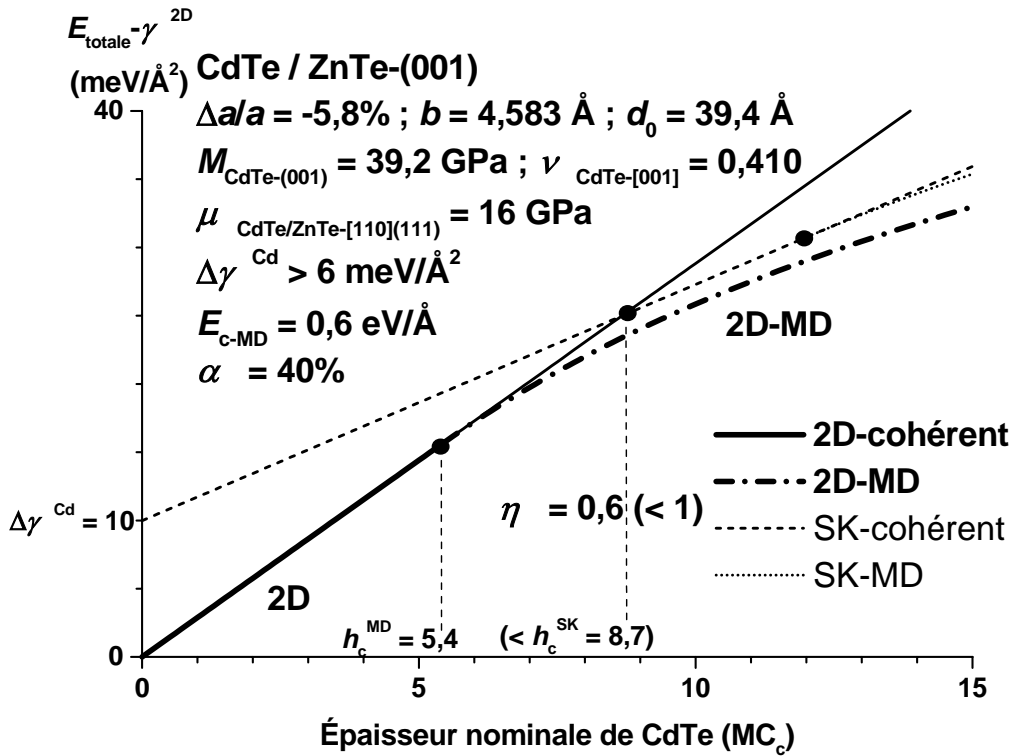


Fig. II.42. Énergie totale d'une couche de CdTe épitaxiée sur ZnTe-(001). C'est cette fois-ci le seuil plastique h_c^{MD} qui est inférieur à l'élastique h_c^{SK} .

II.4.d. Critère η de relaxation

Le rapport η des deux épaisseurs critiques h_c^{MD} et h_c^{SK} apparaît donc comme le paramètre clef conditionnant le mode de relaxation :

$$\eta = \frac{h_c^{\text{MD}}}{h_c^{\text{SK}}},$$

il est à comparer à 1 :

- si $\eta < 1 \Rightarrow h_c^{\text{MD}} < h_c^{\text{SK}}$, la relaxation plastique l'emporte,
- si $\eta > 1 \Rightarrow h_c^{\text{MD}} > h_c^{\text{SK}}$, la relaxation élastique court-circuite la plastique.

Via $h_c^{\text{MD}} = \frac{E_{\text{c-MD}}}{b_{\text{eff}} M |\Delta a/a|}$ et $h_c^{\text{SK}} = \frac{\Delta\gamma}{\alpha M (\Delta a/a)^2}$, on en déduit le rapport η :

$$\boxed{\eta = \frac{\alpha E_{\text{c-MD}} |\Delta a/a|}{b_{\text{eff}} \Delta\gamma}} = \frac{2\alpha E_{\text{c-MD } 60^\circ} |\Delta a/a|}{b \Delta\gamma} \text{ via } b_{\text{eff}} = b/2 \text{ pour des MD-60}^\circ.$$

Ce rapport synthétise à lui seul, via $\frac{b_{\text{eff}}}{|\Delta a/a|} = d_0$, les termes G de gain (élastique : α et plastique : d_0/d) et C de coût (élastique : $\Delta\gamma$ et plastique : $E_{\text{c-MD}}/d$) :

$$\boxed{\eta = \frac{G_{\text{él.}} C_{\text{pl.}}}{C_{\text{él.}} G_{\text{pl.}}}}$$

—dont on vérifie bien que pour $\eta > 1$, on a $\frac{G_{\text{él.}}}{C_{\text{él.}}} > \frac{G_{\text{pl.}}}{C_{\text{pl.}}}$, soit la transition SK—

On remarque que η est directement proportionnel à $|\Delta a/a|$, c'est-à-dire que plus le désaccord de maille est grand et plus le système a de chances de pouvoir relaxer en formant des îlots SK cohérents (i.e. condition $\eta > 1$ satisfaite).

On remarque aussi que η ne dépend que des propriétés des matériaux du système couche/substrat : le désaccord de maille $|\Delta a/a|$, l'énergie $E_{\text{c-MD}}$ requise pour former les premières dislocations de désaccord à l'interface, le module de Burgers b (ou le module effectif b_{eff}), le taux de relaxation élastique α , ainsi que des conditions de croissance —elles-mêmes liées aux matériaux— qui conditionnent notablement le surcoût $\Delta\gamma$ en énergie de surface à développer des facettes (notons pour la suite que η est en $\Delta\gamma^{-1}$).

Les valeurs du taux de relaxation élastique α ($\approx 40\%$), $\Delta a/a$ ($\approx 6\%$) et b ($\approx 4 \text{ \AA}$) étant analogues pour la plupart des systèmes, c'est le rapport $E_{\text{c-MD}}/\Delta\gamma$ qui va 'faire la différence' entre ceux qui transitent plastiquement tel le CdTe/ZnTe-(001) ou élastiquement tel InAs/GaAs-(001).

Tandis que pour InAs/GaAs, l'énergie requise pour former les premières dislocations de désaccord est de l'ordre de 1 eV/ \AA (Cf. Fig. II.35), elle est presque moitié moindre pour CdTe/ZnTe ou CdSe/ZnSe, ce qui facilite d'autant leur relaxation plastique...

On trouve ainsi $\eta = 2,35 (> 1)$ pour InAs/GaAs (cf. Fig. II.40) contre seulement $0,6 (< 1)$ pour CdTe/ZnTe (cf. Fig. II.42) et CdSe/ZnSe (cf. Fig. II.43).

- **Transition plastique du CdSe/ZnSe-(001)**

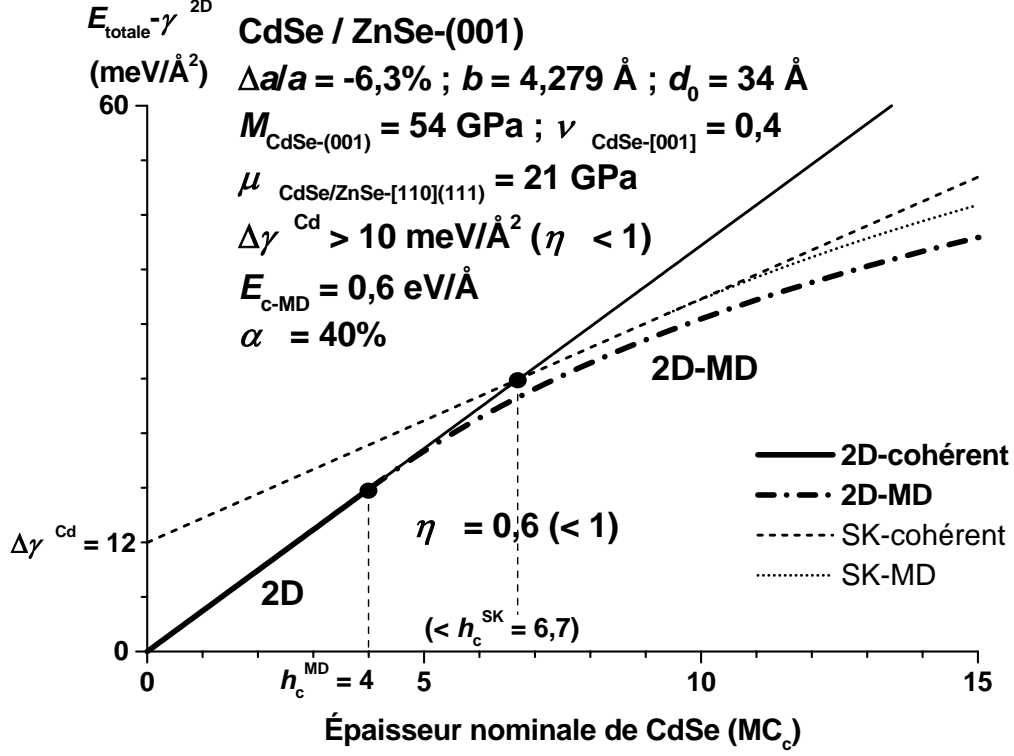


Fig. II.43. Relaxation plastique du CdSe/ZnSe-(001). C'est encore le seuil plastique qui est inférieur à l'élastique.

- **Diagramme de phase des modes de croissance**

Vanderbilt et Wickham [Vand-91] dressèrent, pour le système Ge/Si considéré suivant un plan de coupe et en se restreignant aux trois seuls modes de croissance UF ('Uniform Film'), CI ('Coherent Island') et DI ('Dislocated Island'), un premier diagramme de phase :

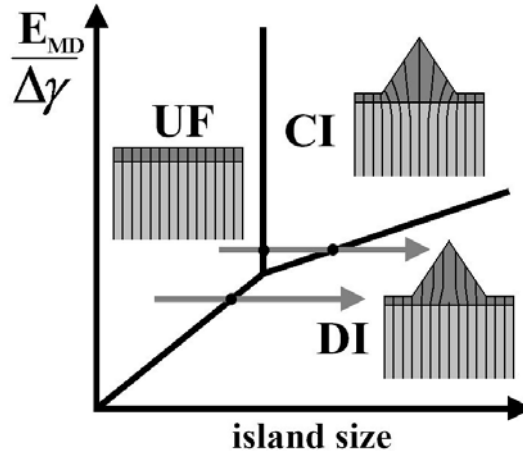


Fig. II.44. Diagramme de phase de Vanderbilt et Wickham (d'après [Pehl-97]).

Ce diagramme, Fig. II.44, montre bien que pour un coût E_{MD} élevé à former des dislocations et un surcoût $\Delta\gamma$ faible à développer des surfaces ($\Delta\gamma$ est, dans leur modèle à 2 dimensions, une énergie par unité de longueur), c'est la transition SK avec formation d'îlots cohérents qui se produit la première (UF \rightarrow CI). Au contraire, si les dislocations sont plus faciles à former et le coût en énergie de surface $\Delta\gamma$ plus fort, ils prévoient l'apparition d'îlots relaxés plastiquement (UF \rightarrow DI). Il apparaît cependant une incohérence liée au fait qu'un accroissement du coût $\Delta\gamma$ doive empêcher de former des îlots et favoriser plutôt la relaxation plastique de la couche 2D.

Daruka et Barabasi [Daru-97] se restreignirent eux aussi, dans leur diagramme de phase, aux modes de croissance avec formation d'îlots cohérents (pour des coûts $\Delta\gamma$ et E_{MD} fixés). Ni la variation du coût en énergie de surface, ni celle de l'énergie de formation des dislocations E_{MD} ne sont donc prises en compte.

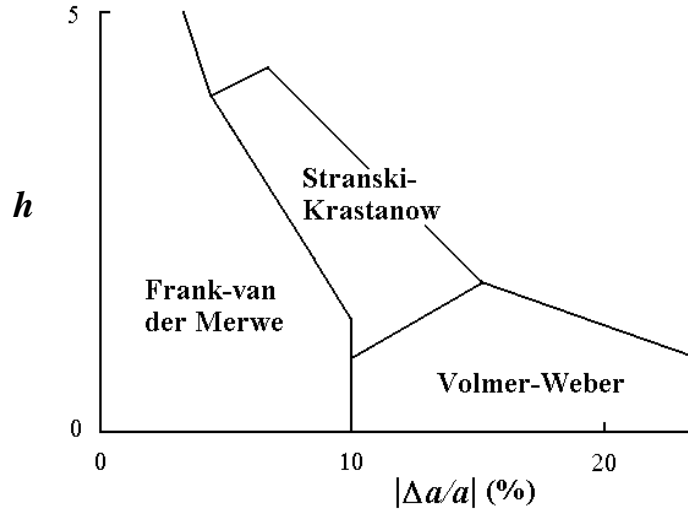


Fig. II.45. Diagramme de phase simplifié de Daruka et Barabasi (d'après [Daru-97]).

Dans notre cas, nous avons dressé un diagramme de phase qualitatif prenant en compte les quatre modes de croissance précédemment explicités en fonction de l'épaisseur h et du paramètre η qui inclut les paramètres physiques pertinents (α , E_{c-MD} , $|\Delta a/a|$, b_{eff} & $\Delta\gamma$) :

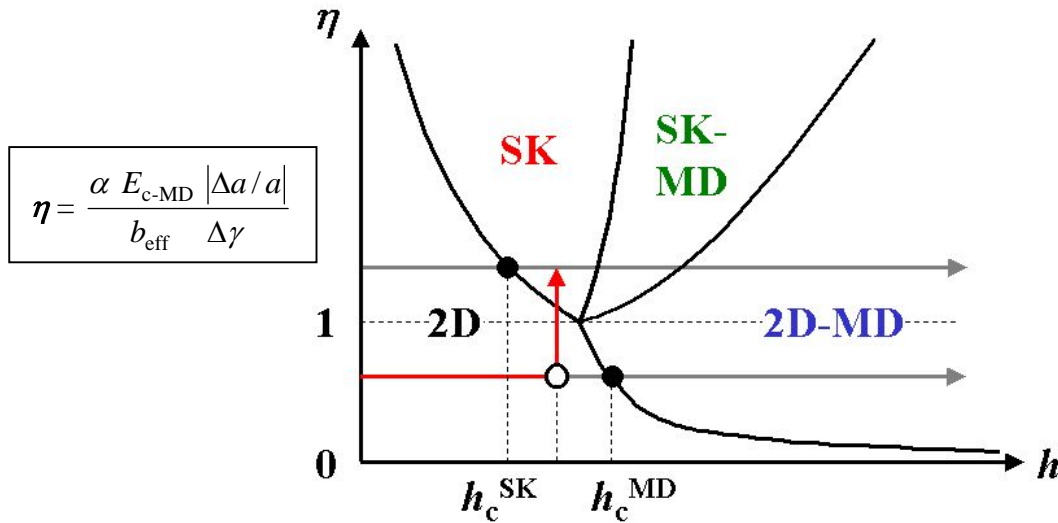


Fig. II.46. Diagramme de phase des 4 modes de croissance à l'équilibre (qualitatif).

Ce diagramme de phase donne, à épaisseur déposée h croissante, la séquence des morphologies de croissance à l'équilibre pour la couche épitaxiée : 2D cohérent puis plastiquement relaxé (2D-MD) pour $\eta < 1$ (comme par exemple CdTe/ZnTe), et 2D cohérent puis SK cohérent, ensuite SK-MD et enfin 2D-MD pour $\eta > 1$ (cf. InAs/GaAs).

Ces séquences correspondent schématiquement aux deux flèches horizontales où un η constant traduit une croissance sans changement notable des conditions de croissance (c'est-à-dire de $\Delta\gamma$ puisque tous les autres paramètres, liés aux matériaux, sont fixes).

La flèche verticale figure quant à elle, à épaisseur constante (interruption de la croissance), un changement notoire des conditions de croissance, de sorte que le surcoût $\Delta\gamma$ d'énergie de surface soit abaissé et que donc le rapport η redevienne favorable à la transition SK, *induite* cette fois-ci.

C'est cette technique qui a été mise en œuvre pour induire la formation de boîtes quantiques cohérentes sur les systèmes CdTe/Zn(Mg)Te et CdSe/ZnSe, permettant ainsi de court-circuiter la transition plastique.

BILAN :

- Mérites de ce modèle :
 - synthèse des approches plastique de Matthews (Ge/GaAs) et élastique de Tersoff (Ge/Si) requise pour nombre de systèmes : CdTe/ZnTe, CdSe/ZnSe, GaN/AlN, etc.
 - prise en compte des paramètres 'physiques' importants : E_{MD} , d_0 , α , $\Delta\gamma$...
 - 'méthodologie' pour induire la transition SK via les conditions de croissance.
- Faiblesses de l'approche :
 - hypothèse d'équilibre thermodynamique,
 - taux de relaxation α pris constant, réseau de dislocations pris carré [Eyme-95]...
 - paramètres peu ou mal connus : rayon et énergie de cœur, forces images...
 - théorie élastique des milieux continus extrapolée à seulement quelques monocouches et aux très forts désaccords de maille [Pryo-98],
 - non prise en compte des phénomènes de ségrégation à l'interface [Thom-02].
- Amélioration à apporter à cette approche :
 - prise en compte la cinétique : vitesse de croissance, température du substrat...

Il faut toutefois garder à l'esprit que la prise en compte des aspects cinétiques ne va pas sans l'introduction de variables bien souvent méconnues (et donc ajustables) ; il faudra donc, en la matière, bien souvent se résigner à du qualitatif...

N.B. dans tout ce qui précède la discussion sur le signe du désaccord de maille $\Delta a/a$ a été occultée ($\Delta a/a$ ayant souvent été rencontré élevé au carré ou sinon pris en valeur absolue). On pressent cependant qu'à même désaccord de maille, les déformations biaxiales en compression et en tension n'auront pas les mêmes effets ; il apparaît ainsi plus 'naturel' de former des boîtes –dont la courbure est convexe– à partir d'une couche en compression (cf. Fig. II.25) et des creux –courbure concave cf. Fig. II.47– à partir d'une couche en extension, comme observé expérimentalement [Krap-97].

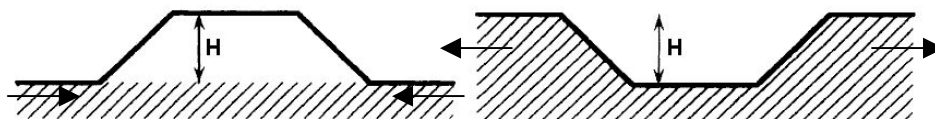


Fig. II.47. Complémentarité boîte/'creux facetté' (d'après [Ters-94]).

Références bibliographiques du chapitre II

- [Bimb-99] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, «*Quantum dot heterostructures*», Wiley (1999) p. 43.
- [Cibe-90] J. Cibert, Y. Gobil, Le Si Dang, S. Tatarenko, G. Feuillet, P. H Jouneau, K. Saminadayar, «*Critical thickness in epitaxial CdTe/ZnTe*», Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 292-294.
- [Daru-97] I. Daruka, A.L. Barabasi, «*Dislocation-free island formation in heteroepitaxial growth: a study at equilibrium*», Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3708-3711.
- [Dupo-96] C. Duport, «*Elasticité et croissance cristalline*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (25 juin 1996).
- [Eagl-90] D.J. Eaglesham, M. Cerullo, «*Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si (100)*», Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1943-1946.
- [Eyme-95] J. Eymery, B. Daudin, D. Brun-Le Cunff, N. Boudet, S. Tatarenko, «*Anisotropic relaxation during the first stages of the growth of ZnTe/(001) CdTe strained layers studied by reflection high energy electron diffraction*», Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3456-3458.
- [Fitz-91] E.A. Fitzgerald, «*Dislocations in strained-layer epitaxy : theory, experiment, and applications*», Materials Science Reports 7 (1991) 87-142.
- [Fran-49] F.C. Frank and J.H. van der Merwe, «*One-dimensional dislocations. I. Static theory*» 205-215 «*II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth*» 216-225, Proc. Roy. Soc. (London) A 198 (1949).
- [Fran-50] F.C. Frank, «*Symposium on plastic deformation of crystalline solids*» Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh (1950) 89.
- [Frnk-36] M.L. Frankenheim, «*Ueber die Verbindung verschiedenartiger Krystalle*», Ann. Physik 37 (1836) 516-522.
- [Frec-98] S. Frechengues, «*Réalisation et étude de nanostructures de (Ga)InAs épitaxiées sur un substrat d'InP*», thèse de l'INSA de Rennes (novembre 1998).
- [Freu-87] L.B. Freund, «*The stability of a dislocation threading a strained layer on a substrate*», J. Appl. Mechanics 54 (1987) 553-557.
- [Freu-94] L.B. Freund, «*The mechanics of dislocations in strained-layer semiconductor materials*», Advances in Applied Mechanics 30 (1994) 1-66.
- [Geor-95] K. Georgsson, N. Carlsson, L. Samuelson, W. Seifert, L.R. Wallenberg, «*Transmission electron microscopy investigation of the morphology of InP Stranski-Krastanow islands grown by metalorganic chemical vapor deposition*», Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2981-2982.

- [Géra-95] J.-M. Gérard, «*Prospects of high-efficiency quantum boxes obtained by direct epitaxial growth*», 'Confined Electrons and Photons' édité par E. Burstein et C. Weisbuch, Plenum Press, New York (1995).
- [Gold-85] L. Goldstein, F. Glas, J.-Y. Marzin, M.N. Charasse, G. Leroux, «*Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices*», Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 1099-1101.
- [Hage-78] W. Hagen, H. Strunk, «*A new type of source generating misfit dislocations*», Appl. Phys. 17 (1978) 85-87.
- [Horn-58] J. Hornstra, «*Dislocations in the diamond lattice*», J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 129-141.
- [Houg-90] D.C. Houghton, D.D. Perovic, J.-M. Baribeau, G.C. Weatherly, «*Misfit strain relaxation in SiGe/Si heterostructures: the structural stability of buried strained layers and strained-layer superlattices*», J. Appl. Phys. 67 (1990) 1850-1862.
- [Ishi-96] A. Ishibashi, «*II-VI blue-green light emitters*», J. Cryst. Growth 159 (1996) 555-565.
- [Jess-67] W.A. Jesser, J.W. Matthews, «*Evidence for pseudomorphic growth of iron on copper*», Phil. Mag. 15 (1967) 1097-1106.
- [Jess-68] W.A. Jesser, J.W. Matthews, «*Pseudomorphic deposits of cobalt on copper*», Phil. Mag. 17 (1968) 461-473; «*Pseudomorphic deposits of chromium on nickel*», Phil. Mag. 17 (1968) 475-479; «*Pseudomorphic growth of iron on hot copper*», Phil. Mag. 17 (1968) 595-602.
- [John-97] H.T. Johnson and L.B. Freund, «*Mechanics of coherent and dislocated island morphologies in strained epitaxial material systems*», J. Appl. Phys. 81 (1997) 6081-6090.
- [Joun-94] P.H. Jouneau, A. Tardot, G. Feuillet, H. Mariette, J. Cibert, «*Strain mapping of ultrathin epitaxial ZnTe and MnTe layers embedded in CdTe*», J. Appl. Phys. 75 (1994) 7310-7316.
- [Keat-66] P.N. Keating, «*Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure*», Phys. Rev. 145 (1966) 637-645.
- [Kern-78] R. Kern, «*Croissance épitaxiale (aspects topologiques et structuraux)*», Bull. Minéral. 101 (1978) 202-233.
- [Kern-97] R. Kern, P. Müller, «*Elastic relaxation of coherent epitaxial deposits*», Surf. Sci. 392 (1997) 103-133.
- [Krap-97] P. Krapf, Y. Robach, M. Gendry, L. Porte, «*Role of the step curvature in the stabilization of coherently strained epitaxial structures*», Phys. Rev. B 55 (1997) R10229-10232.
- [Lede-96] N.N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. Schmidt, R. Heitz, J. Böhrer, D. Bimberg, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, S. Zaitsev,

- P.S. Kop'ev, Z.I. Alferov, S.S. Ruvimov, A.O. Kosogov, P. Werner, U. Gösele, J. Heydenreich, «*Ordered arrays of quantum dots: formation, electronic spectra, relaxation phenomena, lasing*», Solid-State Electron. **40** (1996) 785-798
- [Leon-98] R. Leon, S. Fafard, «*Structural and radiative evolution in quantum dots near the InGaAs/GaAs Stranski-Krastanow transformation*», Phys. Rev. B **58** (1998) R1726-1729.
- [Mart-70] R.M. Martin, «*Elastic properties of ZnS structure semiconductors*», Phys. Rev. B **1** (1970) 4005-4011.
- [Marz-94] J.-Y Marzin, J.-M Gérard, A. Izrael, D. Barrier and G. Bastard, «*Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs*», Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 716-719.
- [Matt-66] J.W. Matthews, «*Accommodation of misfit across the interface between single-crystal films of various face-centred cubic metals*», Phil. Mag. **13** (1966) 1207-1221.
- [Matt-70] J.W. Matthews, S. Mader, T.B. Light, «*Accommodation of misfit across the interface between crystals of semiconducting elements or compounds*», J. Appl. Phys. **41** (1970) 3800-3804.
- [Matt-74] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee, «*Defects in epitaxial multilayers, I. Misfit dislocations*», J. Cryst. Growth **27** (1974) 118-125, «*Defects in epitaxial multilayers, II. Dislocation pile-ups, threading dislocations, slip lines and cracks*», J. Cryst. Growth **29** (1975) 273-280.
- [Matt-75] J.W. Matthews, «*Defects associated with the accommodation of misfit between crystals*», J. Vac. Sci. Technol. **12** (1975) 126-133.
- [Merw-63] J.H. van der Merwe, «*Crystal Interfaces. Part I. Semi-infinite Crystals*», J. Appl. Phys. **34** (1963) 117-122. «*Crystal Interfaces. Part II. Finite overgrowths*», J. Appl. Phys. **34** (1963) 123-127.
- [Mess-81] C. Messmer, J.C. Bilello, «*The surface energy of Si, GaAs, and GaP*», J. Appl. Phys. **52** (1981) 4623-4629.
- [Moll-96] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, M. Scheffler, «*GaAs equilibrium crystal shape from first principles*», Phys. Rev. B **54** (1996) 8844-8855.
- [Müll-96] P. Müller, R. Kern, «*The physical origin of the two-dimensional towards three-dimensional coherent epitaxial Stranski-Krastanow transition*», Appl. Surf. Sci. **102** (1996) 6-11.
- [Naba-67] F.R.N. Nabarro, «*Theory of Crystal Dislocations*», Clarendon, Oxford (1967).
- [Nix-89] W. D. Nix, «*Mechanical properties of thin films*», Metall. Trans. A, **20A** (1989) 2217-2245.
- [Nötz-96] R. Nötzel, «*Self-organised growth of quantum-dot structures*», Semicond. Sci. Technol. **11** (1996) 1365-1379.

- [Pehl-97] E. Pehlke, N. Moll, A. Kley, M. Scheffler, «*Shape and stability of quantum dots*», Appl. Phys. A (Materials Science and Processing) 65 (1997) 525-534.
- [Peop-85] R. People, J.C. Bean, «*Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for GeSi/Si strained layer heterostructures*», Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 322-324, «*Erratum: ...*», Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 229.
- [Prie-95] C. Priester and M. Lannoo, «*Origin of self-assembled quantum dots in highly mismatched heteroepitaxy*», Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 93-96.
- [Pry-97] C. Pryor, M.-E. Pistol, L. Samuelson, «*Electronic structure of strained InP/Ga_{0.51}In_{0.49}P quantum dots*», Phys. Rev. B 56 (1997) 10404-10411.
- [Pry-98] C. Pryor, J. Kim, L.W. Wang, A.J. Williamson, A. Zunger, «*Comparison of two methods for describing the strain profiles in quantum dots*», J. Appl. Phys. 83 (1998) 2548-2554.
- [Roya-28] M.L. Royer, «*Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes*», Bull. Soc. Fr. Minéralogie, librairie Masson et Cie (Paris) Tome 51 (1928) 7-156.
- [Shch-99] V.A. Shchukin, D. Bimberg, «*Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces*», Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1125-1171.
- [Spen-91] B.J. Spencer, P.W. Voorhees, S.H. Davis, «*Morphological instability in epitaxially strained dislocation-free solid films*» Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 3696-3699.
- [Spr-98] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, G. Bauer, «*Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant*» Science 282 (1998) 734-737.
- [Sro-89] D.J. Srolovitz, «*On the stability of surfaces of stressed solids*», Acta Metall. 37 (1989) 621-625.
- [Stra-38] I.N. Stranski and L. Krastanow, «*Zur theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*», Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl., Abt. IIb, 146 (1938) 797-810.
 “Die Keimbildungsarbeiten (...) werden an einer gegebenen Stelle der Oberfläche verschieden ausfallen, je nachdem, ob der [obere] Keim als eine Schicht von 2, 3 oder von noch bedeutend mehr Netzebenen entsteht. Sollte andererseits an dieser Stelle bei einer bestimmten Temperatur der wahrscheinlichste Keim ein aus ‘n’ Netzebenen bestehender sein, so würde bei einer etwas höheren Temperatur der wahrscheinlichste Keim schon ein dickerer sein, ...” (p. 810).
- [Ters-93] J. Tersoff, R.M. Tromp, «*Shape transition in growth of strained islands : spontaneous formation of quantum wires*», Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 2782-2785.
- [Ters-94] J. Tersoff, F.K. LeGoues, «*Competing relaxation mechanisms in strained layers*», Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3570-3573.

[Ters-96] J. Tersoff, C. Teichert, M.G. Lagally, «*Self-organization in growth of quantum dot superlattices*», Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1675-1678.

[Thom-02] O. Thomas, P.Müller, P. Gergaud, S. Labat, «*Influence of segregation on the measurement of stress in thin films*», J. Appl. Phys. 91 (2002) 2951-2958.

[Tinj-03] F. Tinjod, I.-C. Robin, R. André, K. Kheng, H. Mariette, «*Key parameters for the formation of II-VI self-assembled quantum dots*», à paraître dans J. Alloys and Compounds (compte-rendu d'EMRS-2002, session II-VI, Zakopane, Pologne); F. Tinjod, H. Mariette, «*Self-assembled quantum dot formation induced by surface energy change of a strained two-dimensional layer*», à paraître dans phys. stat. sol. (c), compte-rendu de la 11^{ème} Conférence Internationale sur les II-VI, Niagara Falls 2003.

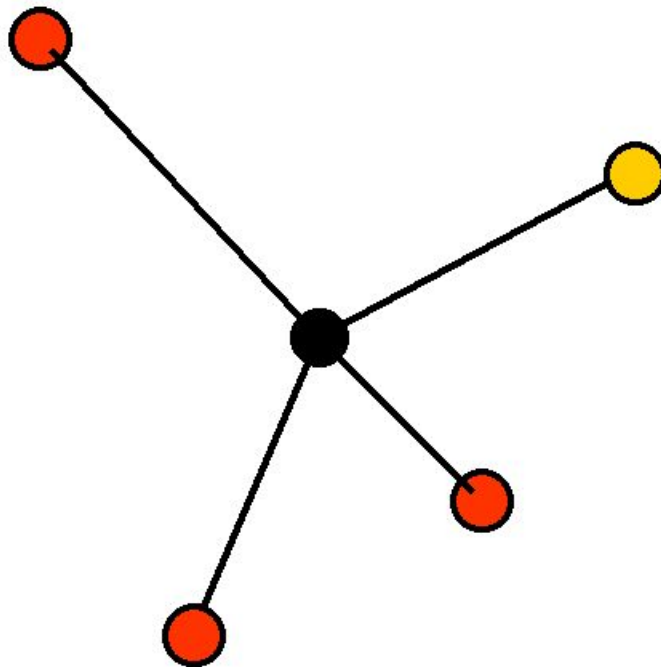
[Tour-93] E. Tournié, K.H. Ploog, «*Virtual surfactant epitaxy of strained InAs/AlInAs quantum wells*», Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 858-860.

[Vand-91] D. Vanderbilt, L.K. Wickham, «*Elastic energies of coherent germanium islands on silicon*», Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 202 (1991) 555-560.



Chapitre III

Croissance de puits et boîtes quantiques II-VI



*‘Désordre d’alliage’ :
dans l’alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, la probabilité de trouver
un atome de Mg en site cationique est x .*

Chapitre III. Croissance de puits et boîtes quantiques II-VI

III.1. Croissance du CdTe sur ZnTe

Le système CdTe/ZnTe présente un désaccord de maille important ($-5,8\%$) qui avoisine celui d'InAs/GaAs ($-6,7\%$). Mais alors que ce dernier relaxe la contrainte accumulée en formant des boîtes quantiques cohérentes (transition SK), le système II-VI semble, lui, voué à relaxer plastiquement. C'est dans ce contexte que notre modèle, unifiant sous le même formalisme relaxation élastique et plastique, a été développé. Il est ainsi apparu que les conditions de croissance pouvaient favoriser, ou à l'inverse inhiber, la formation d'îlots SK. C'est ce qui est étudié dans ce qui suit.

Mais avant de vouloir maîtriser la formation des boîtes, encore faut-il parfaitement contrôler la croissance de la couche tampon sur laquelle elles vont s'épitaxier.

III.1.a. Croissance du ZnTe

- **Substrat**

Les premières croissances de couches de tellure de zinc ($a \approx 6,10 \text{ \AA}$) en épitaxie par jets moléculaires remontent au milieu des années 70 [Smit-75]. L'absence à cette époque de substrats monocristallins de ZnTe fit prendre, à la place, des substrats de GaAs ($a \approx 5,65 \text{ \AA}$) dont certes la reprise d'épitaxie était connue et maîtrisée mais qui présentaient un très fort désaccord de maille avec le ZnTe ($-7,4\%$). Ce désaccord était alors accommodé plastiquement après seulement quelques monocouches, dégradant considérablement au passage le front de croissance [Etge-93], sans parler des problèmes soulevés par l'union d'un II-VI à un III-V (avec, entre autres, des coefficients de dilatation différents). Pour toutes ces raisons l'absence de substrats ZnTe de qualité s'est longtemps cruellement faite sentir. Ces dernières années d'énormes progrès ont cependant été faits dans le tirage des lingots ZnTe et des substrats de qualité existent désormais (compter toutefois au moins 200 Euros le cm^2) [Seki-97] [Myci-99]. C'est de tels substrats, orientés (001), dont nous disposons au laboratoire, substrats dont la préparation est détaillée en annexe MBE.

- **Couche tampon**

Le tampon ('*buffer*') est nécessaire pour 'récupérer' l'état de surface du substrat ZnTe après notamment l'enlèvement au brome-méthanol de sa zone écrouie [Cha-00].

Il est très tôt apparu que les conditions de croissance, riches métal (élément-II) ou métalloïde (élément-VI), affectaient grandement la qualité cristalline des couches II-VI épitaxiées. C'est sous excès du métal, zinc ici, que la qualité du ZnTe est la meilleure, sinon d'une part des lacunes de Zn ('*Vacancies*' V_{Zn}) se forment en volume (visibles en optique) et d'autre part la surface se rugosifie [Feld-88].

La croissance du tellure de zinc se fait donc à partir des charges solides du métal (Zn) et du binaire (ZnTe) dont la sublimation est certes congruente (i.e. ratio Zn:Te de 1) mais dont l'une des espèces, le zinc en l'occurrence, s'adsorbe moins bien que les dimères de tellure sur la surface du substrat, d'où la nécessité de l'y amener en excès (typiquement 2:1) sinon la couche est riche Te –quand bien même elle résulterait donc de la sublimation du binaire !–.

Il en sera d'ailleurs ultérieurement du CdTe comme du ZnTe ; c'est sous excès métallique 2:1, en cadmium cette fois-ci, qu'il poussera le 'mieux', sinon là encore la surface CdTe sera riche Te et, à terme, sa planéité se dégradera [Lent-89].

La température standard de croissance du ZnTe (température T_S du substrat) est aux environs de 360°C (dans la gamme 240-380°C avec une préférence pour les températures élevées), soit typiquement une centaine de degrés au dessus des valeurs usuelles pour le CdTe.

La reprise d'épitaxie sur nos substrats ZnTe consiste, après leur dégazage, en une demi-heure environ de croissance du ZnTe sous conditions riches Zn à $T_S = 380^\circ\text{C}$ et à une vitesse aux alentours de 0,5 $\mu\text{m/h}$ (usuellement 0,4 MC/s cf. Fig. III.1). Le RHEED révèle alors un état de surface considérablement amélioré en terme de planéité par rapport à celui du substrat après sa chimie : RHEED dorénavant 2D ('streaky' cf. annexe diffraction) quoiqu'avec des tiges de diffraction encore un peu diffuses. La surface est alors portée à 420°C pour être lissée sous zinc un quart d'heure environ ; tandis que la reconstruction $c(2\times 2)$ associée à la surface stabilisée Zn apparaît nettement sous les deux azimuts $\langle 100 \rangle$, les tiges RHEED s'affinent et gagnent en intensité ; la tache spéculaire (réflexion directe du faisceau d'électrons) est prête à osciller...

• Oscillations RHEED

Nous avons vu au chapitre I que le régime de croissance 'monocouche par monocouche' se concrétise, après le précédent lissage de la surface, par une modulation périodique de l'intensité de la tache spéculaire. Ce régime n'a lieu que si la mobilité des adatoms n'est pas trop élevée i.e. pour $T_S \leq 360^\circ\text{C}$. Dans le cas contraire, les adatoms diffusent jusqu'aux marches (mono)moléculaires ce qui donne lieu au régime de croissance par avancée de bords de marches ('step flow'), régime qui n'oscille plus au RHEED (cf. Fig. I.22). La surface est donc ramenée, toujours sous Zn, de $T_S = 420^\circ\text{C}$ à, par exemple, 340°C. Le cache général est alors abattu devant les cellules pour permettre à celle de ZnTe, rouverte, de se stabiliser en flux ('deburst'). Au bout de deux minutes, le cache général est relevé et on observe, sous ZnTe + Zn, les battements suivants (qui se poursuivent encore quelques minutes après l'amortissement) :

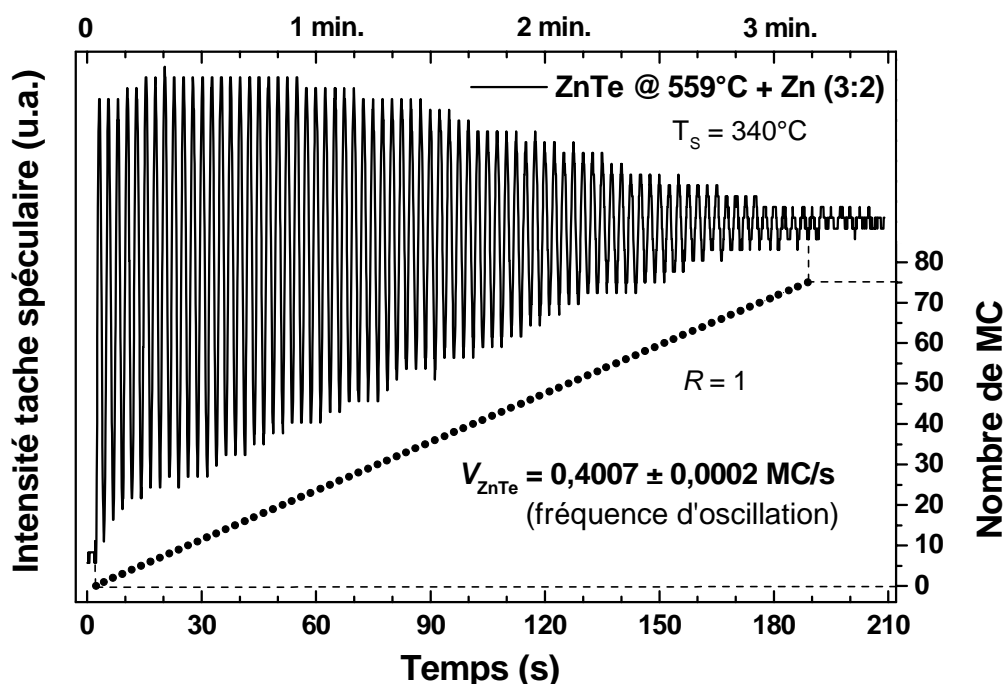


Fig. III.1. Oscillations RHEED du ZnTe homoépitaxié sous excès de zinc. La vitesse de croissance dépend de la température de la cellule de ZnTe (559°C) et de l'excès de zinc (3:2).

On remarque la précision d'étalonnage de la vitesse de croissance à laquelle les oscillations RHEED permettent de remonter et l'absence de dérive. Ceci s'avérera crucial pour la réalisation de microcavités nécessitant une dizaine d'heures de croissance (cf. M1402 & M1498).

N.B. A température de cellule et de substrat données, l'excès de zinc influe évidemment sur l'incorporation du tellure et donc sur la vitesse de croissance ; que cet excès soit moindre, voire inexistant et la vitesse, en plus de la qualité, sera elle aussi moindre [Feld-88].

III.1.b. Étude expérimentale MBE de la relaxation du CdTe/ZnTe

• Relaxation du paramètre de maille

Pour les raisons de qualité de la couche épitaxiée évoquées plus haut, la croissance MBE du CdTe se fait, quel que soit le substrat, sous excès de Cd (généralement de 2 Cd incidents pour 1 Te) [Lent-89]. Dans ces conditions, Cibert *et al.* étudièrent en détail la relaxation du CdTe sur ZnTe orienté (001) et trouvèrent, tant au RHEED, qu'au TEM et en optique, un seuil plastique h_c^{MD} vers 5 MC. Ils observèrent même, après relaxation, les oscillations RHEED se poursuivre au delà du seuil (cf. Fig. II.41), preuve s'il en était de la conservation du caractère bidimensionnel de la surface après la transition plastique [Cibe-90].

Le RHEED demeurant donc 2D, mon prédécesseur, L. Marsal, put ainsi remonter à l'état de contrainte durant la croissance du CdTe sur ZnTe [Mars-01] en enregistrant l'évolution de la distance g entre les tiges d'ordre ± 1 du diagramme de diffraction sous l'azimut [100] [Eyme-95] (cf. encart de la Fig. III.2).

Sur le principe de la mesure, à l'ouverture du cache général devant les cellules de CdTe et Cd, l'écart g entre les tiges de diffraction (dans l'espace réciproque d'où $g \propto 1/a$ cf. annexe diffraction) provenant du substrat ZnTe ($g_s \propto 1/a_s$) est mesuré une première fois puis remesuré à intervalles réguliers ($g_{//} \propto 1/a_{//}$, avec $a_{//}$ paramètre de maille de la couche contrainte dans le plan ; $a_{//} = a_s$ tant que la couche est cohérente puis $a_{//} \rightarrow a$, paramètre de maille du matériau couche à l'équilibre). On considère alors le rapport suivant :

$$\begin{aligned} & \frac{a_s}{a} \times \frac{|g_{//} - g_s|}{g_{//}} \\ \text{--le préfacteur } a_s/a, \text{ connu, sert à se ramener à } a \text{ et non } a_s \text{ (et encore moins } a_{//})\text{--} \\ & = \frac{a_s}{a} \times \frac{|1/a_{//} - 1/a_s|}{1/a_{//}} = \frac{|a_s - a_{//}|}{a} \\ & = \frac{|a_s - a + a - a_{//}|}{a} = |\Delta a/a - \varepsilon_{//}| = \delta \\ \text{--via le fait que } \Delta a/a \text{ \& } \varepsilon_{//} \text{ soient de même signe--} \end{aligned}$$

où δ quantifie *exactement* la relaxation plastique de la couche (cf. Chap. II) :

- à couche totalement contrainte ($h < h_c^{\text{MD}}$) : $\varepsilon_{//} = \Delta a/a \Rightarrow \delta = 0$,
- à couche totalement relaxée ($h \rightarrow \infty$) : $\varepsilon_{//} = 0 \Rightarrow \delta = |\Delta a/a|$,
- après le seuil de relaxation plastique h_c^{MD} , $\delta(h)$ vaut, d'après notre modèle (cf. p. 90) :

$$\delta(h) = \left| \Delta a/a - \frac{E_{\text{MD}}(h)}{M(\Delta a/a)d_0} \times \frac{1}{h} \right|$$

C'est bien ce qui est observé expérimentalement Fig. III.2 où les mesures faites en MBE par L. Marsal sur la gamme la plus vaste, [0 ; 30 MC], sont reportées [Mars-01].

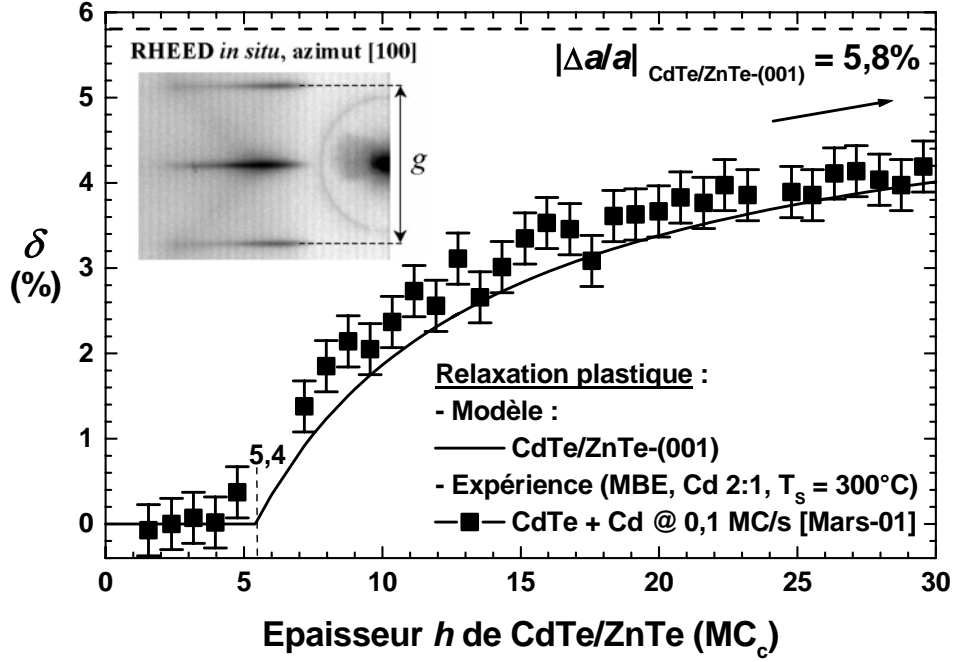


Fig. III.2. Relaxation plastique du CdTe épitaxié sur ZnTe en conditions riches Cd (2:1). Les mesures et le modèle tendent asymptotiquement vers le $\Delta a/a$ entre les deux binaires. Les seuls paramètres de calcul injectés dans le modèle sont : $\Delta a/a = -5,8\%$, $M_{\text{CdTe-(001)}} = 39,2 \text{ GPa}$; $d_{0-60^\circ} = 39,4 \text{ \AA}$ et pour calculer $E_{\text{MD}}(h)$: $\nu_{\text{CdTe-(001)}} = 0,410$; $\mu_{\text{int. CdTe/ZnTe}} = 16 \text{ GPa}$; $b_{\text{CdTe}} = 4,583 \text{ \AA}$ et $\theta = 60^\circ$, d'où $E_{\text{MD}}(h \text{ en m}) = 4,068 \cdot 10^{-10} (\ln(h) + 22,503) \text{ en J/m}$.

Ce sont les monocouches totalement contraintes suivant l'axe de croissance qui ont, par commodité, été reportées en abscisse ($1 \text{ MC}_c \text{ CdTe/ZnTe} = a_{\perp}/2 \approx 3,50 \text{ \AA} > a/2 \approx 3,24 \text{ \AA}$) ; on retrouve ainsi le seuil h_c^{MD} à $5,4 \text{ MC}_c$ ($1,89 \text{ nm}$) calculé au Chapitre II. Pour $h > h_c^{\text{MD}}$, une légère correction est à apporter aux épaisseurs via $a_{\perp} \rightarrow a$ cf. Fig. III.3.

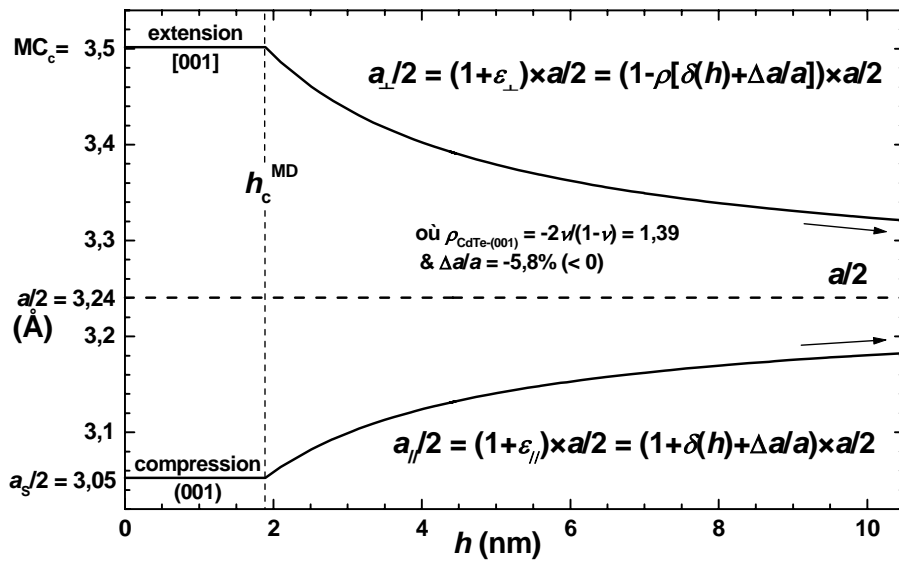


Fig. III.3. Calcul des composantes a_{\parallel} et a_{\perp} lors de la relaxation plastique du CdTe/ZnTe.

N.B. La diffraction d'électrons en incidence rasante ne sondant la surface que sur environ un nm de profondeur (c'est-à-dire 3-4 monocouches seulement, cf. annexe diffraction), elle ne permet de remonter, dans l'absolu, qu'à la relaxation du paramètre de maille en surface. Le bon accord entre l'expérience (relaxation à la surface) et le modèle (relaxation à l'interface) confirme donc la facilité de glissement des dislocations dans le CdTe (au contraire, par exemple, du système hexagonal α -GaN/ α -AlN [Adel-02]).

- **Variation des conditions de croissance MBE**

- **Cinétique (T_s , V) :**

Il ressort de la thèse de L. Marsal que la température T_s du substrat à laquelle la croissance MBE (toujours sous excès de Cd) a lieu n'a aucune influence sur le seuil de relaxation plastique –gamme étudiée : 300-360°C–. Quant à la vitesse de croissance MBE, étudiée entre 0,05 et 0,25 MC/s, elle n'a qu'une influence mineure sur le seuil de relaxation, quasi-inchangé et demeurant plastique [Mars-01]. Ni la température, ni la vitesse de croissance n'induisant la relaxation élastique (SK), c'est aux conditions de croissance, riches Cd ou Te, conditionnant le coût $\Delta\gamma$ à développer des facettes (cf. Chap. II), que l'on s'intéresse maintenant (à $T_s = 300^\circ\text{C}$ afin de limiter l'interdiffusion Cd-Zn).

- **Énergétique ($\Delta\gamma$) :**

Nous avons donc vu que, pour des raisons de qualité cristalline en volume et de planéité en surface, les couches II-VI croissent sous excès métallique (Cd pour CdTe, Zn pour ZnTe). C'est ainsi que Cibert *et al.* trouvèrent pour le CdTe épitaxié sous Cd sur ZnTe-(001) une nette relaxation plastique vers 5 MC (cf. Fig. II.41) [Cibe-90] et que, sur le système dual ZnTe/CdTe-(001) ($\Delta a/a = +6,2\%$, en tension donc), Eymery *et al.* trouvèrent, sous Zn cette fois-ci, un seuil analogue aux environs de 4,5 MC pour un fort excès de zinc et d'un peu plus de 5 MC à excès de zinc moindre (cf. Fig. III.4) [Eyme-94] [Cibe-91]. On devine d'ailleurs encore sur la Fig. III.4 quelques oscillations après la relaxation plastique.

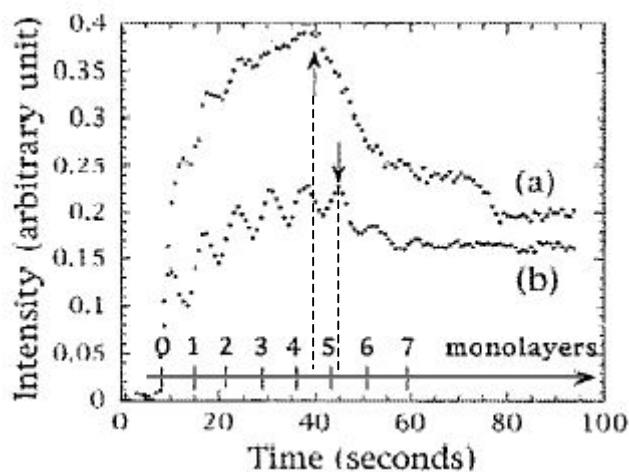


Fig. III.4. Oscillations RHEED lors de la croissance du ZnTe sur CdTe (001) :
a) sous fort excès de zinc, b) sous faible excès de zinc [Eyme-94].

Fig. III.4.b, sous faible excès de zinc la transition plastique du ZnTe sur CdTe est moins abrupte et est surtout retardée d'une demi-monocouche. Transposé au système CdTe/ZnTe, il apparaît donc judicieux d'étudier systématiquement l'effet des conditions de croissance : riches Cd d'abord, puis 'stœchiométriques' et enfin riches Te, sur la relaxation (plastique ou élastique...) du CdTe.

Par la même procédure que précédemment détaillée pour obtenir les oscillations RHEED sur ZnTe (lissage sous Zn), la relaxation du CdTe/ZnTe sous conditions riches Cd a d'abord été étudiée :

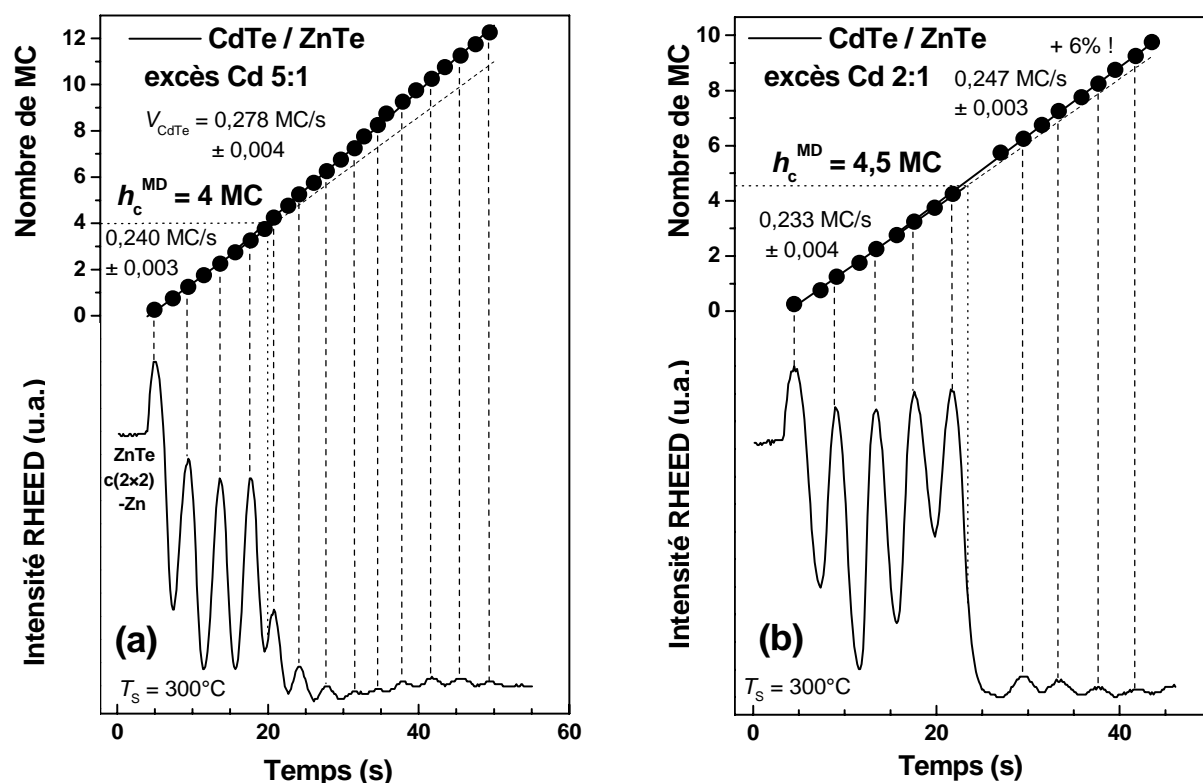


Fig. III.5. Oscillations RHEED du CdTe/ZnTe-(001) : a) sous très fort excès de Cd (5:1) et b) sous excès 'usuel' de Cd (2:1). La température de la cellule de CdTe est la même dans les deux cas (441°C), seule celle du cadmium a varié : de 143°C (1 MC/s) à 121°C (0,25 MC/s). N.B. Les boules pointent minima et maxima des oscillations (le premier maximum correspond à un quart de monocouche) ; la fréquence d'oscillation donne la vitesse de croissance.

- A fort excès de cadmium, 5:1 (cellule de Cd portée à 1 MC/s contre quatre fois moins pour celle de CdTe), la relaxation plastique apparaît, Fig. III.5.a, plus prématurément que prévu : dès la 4^{ème} monocouche avec un RHEED qui demeure 2D au delà et une spéculaire qui continue à osciller (N.B. l'augmentation, à la relaxation, de la vitesse de croissance peut avoir de nombreuses origines [Cibe-90]).
- Si maintenant l'excès de cadmium est ramené aux conditions usuelles de croissance, 2:1 (celles de la relaxation Fig. III.2), les oscillations RHEED conservent, Fig. III.5.b, leur amplitude et tiennent une demi-monocouche de plus avec un seuil de relaxation plastique h_c^{MD} retardé à 4,5 MC_c en très bon accord avec le seuil trouvé légèrement sous 5 MC par Cibert *et al.* qui virent apparaître, au TEM, les premières dislocations (60°) aux interfaces d'un puits de 4,5 MC [Cibe-90].

Il est tentant, à la vue de ce phénomène de retardement de la relaxation plastique avec la diminution de l'excès métallique, de maintenant faire croître le CdTe sur ZnTe en l'absence de tout cadmium autre que celui provenant de la charge binaire sublimée (la couche de CdTe va même maintenant être 'pauvre cadmium' ; le cadmium s'adsorbant moins bien que le Te).

La cellule de CdTe étant maintenue à la même température que précédemment (441°C, soit autour de 0,25 MC/s, vitesse justement fonction de l'excès de Cd), on relève cette fois-ci les oscillations suivantes :

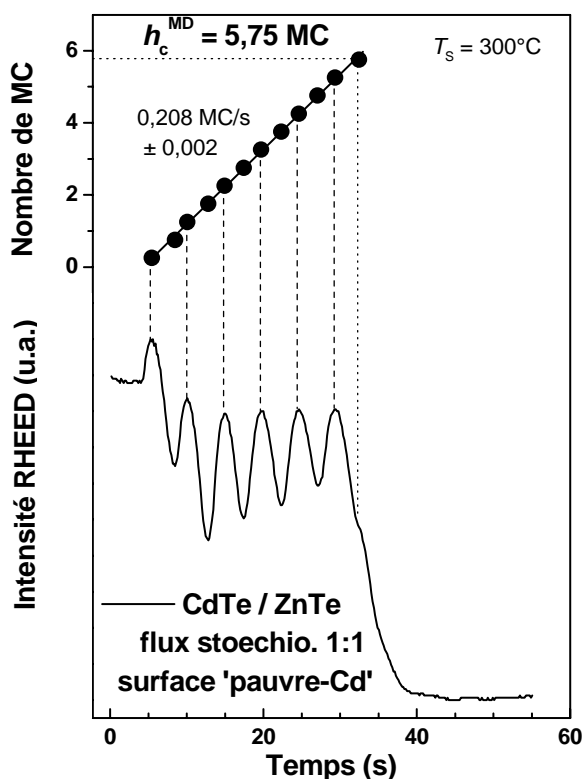


Fig. III.6. Oscillations RHEED du CdTe/ZnTe résultant de la seule sublimation (à 441°C) de la charge de CdTe (ratio 1:1 des espèces incidentes mais, au final, couche pauvre-Cd).

On remarque immédiatement que dans le cas de cette couche 'pauvre-Cd' la relaxation est maintenant retardée de presque deux monocouches par rapport au précédent cas 'très riche-Cd' : de 4 à presque à 6 MC, soit une augmentation de 50% !

Le diagramme RHEED demeure cependant 2D tout au long de la croissance (quoiqu'avec des tiges plus floues après relaxation), ce qui fait considérer cette relaxation comme étant encore plastique à $h_c^{MD} = 5,75 MC_c$.

Il n'y a toutefois quasiment plus d'oscillations RHEED après relaxation (on les devine à peine) ; preuve qu'en l'absence d'excès de Cd, l'état de surface n'est plus aussi bon en terme de planéité que précédemment... ce qui est de bonne augure pour former des boîtes SK.

Avec la diminution puis la suppression de l'excès de cadmium, on constate donc le retardement spectaculaire de la relaxation plastique, passant de 4 à 4,5 puis 5,75 MC_c, ainsi que la quasi-disparition des oscillations RHEED après relaxation. Ces faits, qui trahissent une relaxation plastique de moins en moins facile, nous amènent tout logiquement à considérer la relaxation du CdTe sous conditions cette fois-ci riches tellure au cas où celles-ci permettraient d'induire la transition élastique, c'est-à-dire la formation de boîtes quantiques CdTe auto-assemblées.

La relaxation du CdTe/ZnTe sous conditions riches Te est la suivante :

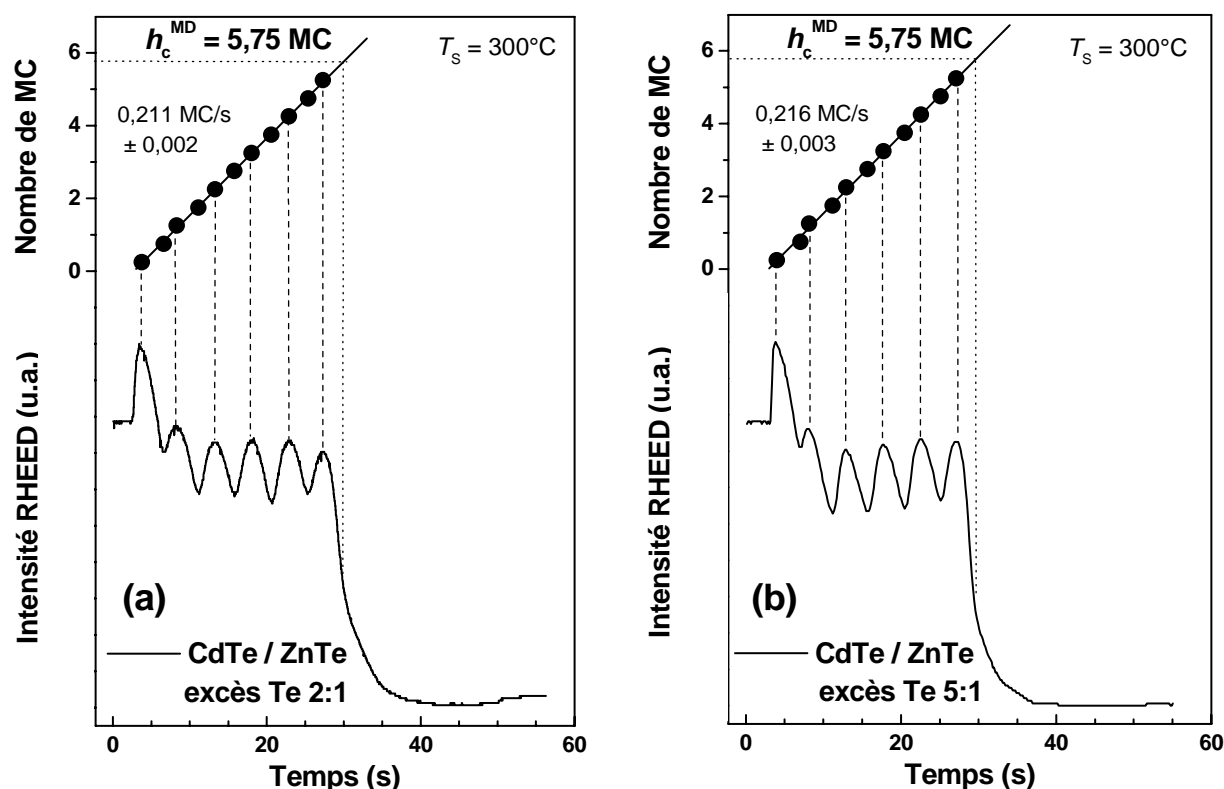


Fig. III.7. Oscillations RHEED du CdTe/ZnTe-(001) : a) sous excès modéré de Te (2:1) et b) sous très fort excès Te (5:1). La température de la cellule de CdTe est encore la même dans les deux cas (441°C), seule celle du tellure a varié : de 354°C (0,25 MC/s) à 383°C (1 MC/s).

Si la tache spéculaire oscille toujours (quoiqu'avec une amplitude moindre qu'auparavant), le seuil de relaxation demeure obstinément à 5,75 MC (ce qui est décevant) et surtout le RHEED reste 2D tout au long de la croissance (ce qui est encore plus décevant) avec, par contre, l'absence totale d'oscillations après le seuil plastique h_c^{MD} (cf. Fig. III.7). La non-ponctuation du RHEED est en effet malheureusement révélatrice de l'absence en surface d'îlots de dimensions nanométriques (la longueur de cohérence du faisceau d'électrons haute énergie étant la centaine de nm cf. annexe diffraction).

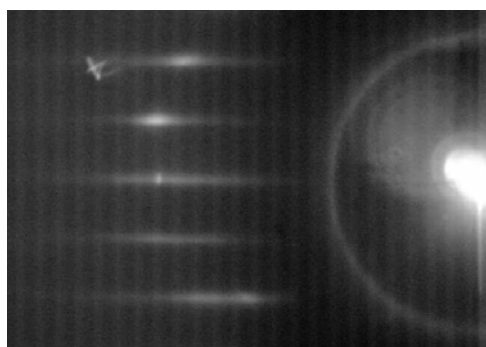


Fig. III.8. RHEED 2D, sous l'azimut [110], de la surface riche Te du CdTe, reconstruite donc (2×1)-Te (cf. annexe diffraction). Le point brillant sur la tige centrale est la tache spéculaire.

L'étude des conditions de croissance MBE du CdTe sur ZnTe est résumée Fig. III.9 :

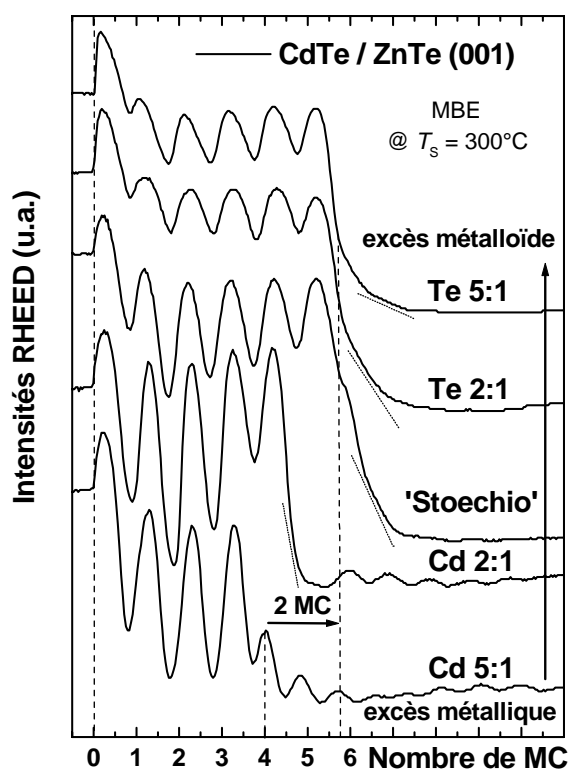


Fig. III.9. Oscillations RHEED de relaxation du CdTe/ZnTe suivant les conditions de croissance ; des riches Cd (en bas) aux riches Te (en haut).

Si la diminution de l'excès de Cd a certes permis de retarder efficacement la relaxation plastique (de 4 à presque 6 MC), l'augmentation de l'excès de Te n'a, en revanche, pas pour autant permis d'induire la transition élastique (SK) escomptée ; la transition demeure plastique, sous les 6 MC, et ce quel que soit l'excès de Te (cf. synthèse Fig. III.10).

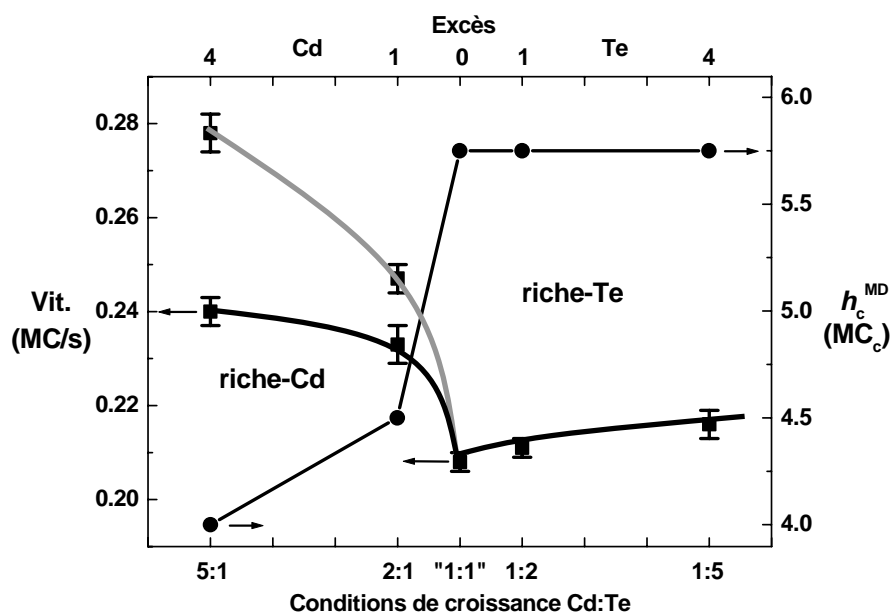


Fig. III.10. Épaisseur critique plastique h_c^{MD} (trait plein) et vitesse de croissance (pointillés) du CdTe/ZnTe en fonction des excès i.e. des conditions de croissance MBE : riches Cd (à gauche) et riches Te (à droite). La condition 1:1 (en flux) est en vérité riche-Te (en surface).

On remarque, Fig. III.10, que tandis que le seuil plastique h_c^{MD} augmente avec la diminution de l'excès de Cd, la vitesse de croissance (avant relaxation) elle diminue ; passant de 0,24 MC/s sous fort excès de Cd, à 0,23 MC/s sous excès moindre et à 0,21 MC/s en conditions riches Te et ce quel que soit l'excès de Te (voire même s'il est nul ; la surface 'pauvre-Cd' n'étant autre qu'une 'riche-Te'). Cette diminution de vitesse prouve bien que l'excès de Cd sert à ce que tout le tellure amené par la charge de CdTe soit incorporé dans la couche épitaxiée. Il n'est donc pas absurde de considérer que la qualité de la couche, ses propriétés élastiques notamment, puissent légèrement varier suivant les conditions de croissance. L'augmentation de h_c^{MD} avec la diminution de l'excès de Cd peut ainsi s'interpréter, dans le cadre de notre modèle où le seuil plastique est calculé en considérant le rapport $E_{MD}(h_c^{MD})/(b_{eff}M|\Delta a/a|)$, comme une diminution de la rigidité M de la couche (quant au terme E_{MD} , il augmente justement avec l'épaisseur).

Il ressort de cette étude MBE la forte influence des conditions de croissance sur la relaxation plastique du CdTe/ZnTe, notablement retardée sous Te (et ce dès que les flux Cd et Te sont égaux). Cela nous amène, toujours dans la perspective d'induire la transition SK, à étudier l'épitaxie par jets moléculaires alternés du CdTe/ZnTe –plus connue sous l'acronyme d'ALE ('Atomic Layer Epitaxy')– qui fait intervenir à part égale les flux (alternés donc) de cadmium et de tellure, tout en laissant la surface se 'stabiliser' durant des arrêts sous vide.

III.1.c. Étude expérimentale ALE de la relaxation du CdTe/ZnTe

• Principe de l'ALE

L'ALE du CdTe (comme du ZnTe) consiste à exposer la surface alternativement (et non plus simultanément) au flux du métal : Cd (resp. Zn) puis du métalloïde : Te avec, entre temps, des arrêts sous vide (ASV) cf. Fig. III.11. Ces II-VI s'y prêtent particulièrement bien car ils exhibent des surfaces stables sous les deux flux (i.e. reconstruites tantôt $c(2\times 2)$ -Cd, resp. Zn, tantôt (2×1) -Te) ce qui autorégule l'ALE (contrairement aux III-V pour lesquels l'exposition alternée est non-autorégulée ; on parle alors de MEE : 'Migration Enhanced Epitaxy' et non plus d'ALE). Cet élégant mode de croissance, initié sur les II-VI au début des années 90 [Fasc-90], a depuis intensivement été étudié au laboratoire tant pour le ZnTe [Daud-96] que pour le CdTe [Hart-96A] [Mart-99]. Dans ce dernier cas, l'homoépitaxie du CdTe en ALE est autorégulée à $\approx 0,5$ MC/cycle pour une température de substrat T_s comprise entre 260 et 290°C et à ≈ 1 MC/cycle entre 230 et 240°C (1 cycle ALE étant la séquence complète d'ouverture/fermeture des caches telle que décrite Fig. III.11) [Hart-96A].

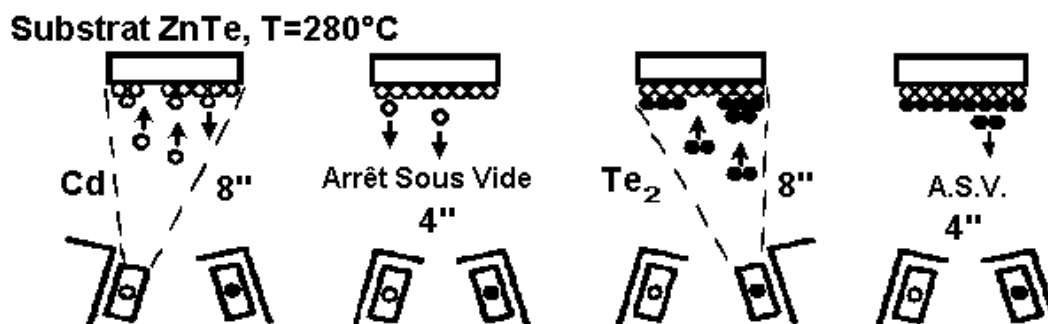


Fig. III.11. Ouverture séquentielle des caches des cellules lors d'un cycle ALE du CdTe : 8 s sous Cd (à 0,25 MC/s), 4 s d'ASV, 8 s sous Te (0,25 MC/s), 4 s d'ASV, soit 24 s/cycle.

• Relaxation du CdTe/ZnTe en ALE

De même que pour l'étude de la relaxation en MBE, l'intensité de la tache spéculaire a été enregistrée durant l'ALE du CdTe/ZnTe ($T_S = 280^\circ\text{C}$). On observe alors l'intensité RHEED suivante (qui n'est plus caractérisée par des oscillations, comme en MBE, mais par des variations abruptes correspondant à chaque exposition, Cd puis Te, du cycle ALE) :

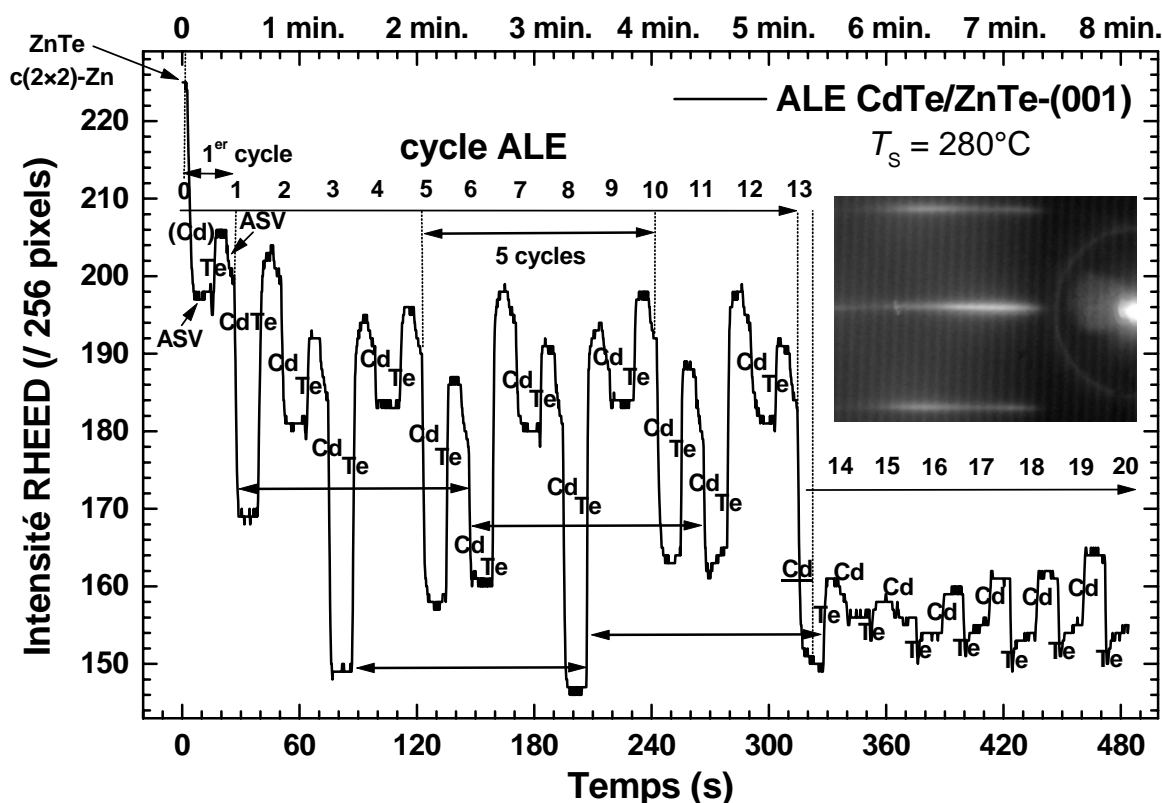


Fig III.12. 20 premiers cycles ALE du CdTe sur ZnTe-(001) à $T_S = 280^\circ\text{C}$.
En encart le diagramme RHEED après 20 cycles : toujours 2D.

La relaxation du CdTe/ZnTe se produit pendant le 14^{ème} cycle ALE*. Le RHEED demeure toutefois encore 2D au-delà (cf. encart Fig. III.12) –ce qui permet d'ailleurs de remonter à ce même seuil de 14 cycles en suivant l'écart entre tiges [Mars-01]– ; la relaxation est donc encore une fois plastique (...). L'épaisseur critique h_c^{MD} correspondante se déduit de la périodicité du signal RHEED, égale à 5 cycles. La surface présente donc la même morphologie tous les 5 cycles ; c'est-à-dire qu'il y a complétion d'un nombre *entier* de monocouches en 5 cycles, deux en l'occurrence (cf. TEM ultérieurement), d'où une vitesse d'environ 0,4 MC/cycle** (soit $\approx 0,017 \text{ MC/s}$) et donc un h_c^{MD} vers 5,3 MC ($= 13,25 \times 0,4$). Cette valeur de h_c^{MD} –obtenue cette fois-ci pour des conditions effectives (quoiqu'alternées) de 1:1 en Cd et Te– complète, Fig. III.13, celles précédemment obtenues en MBE.

* la surface initiale ZnTe ayant préalablement été lissée sous Zn (reconstruite donc $c(2 \times 2)\text{Zn}$), on est en droit de douter, devant la solidité de la liaison ZnTe, de l'efficacité de la première exposition au Cd (cf. (Cd) Fig. III.12) ; l'ALE effective ne commencerait donc qu'à l'exposition à l'anion commun : Te (cycles en : {Te, Cd}, ..., {Te, Cd}), d'où relaxation juste après le 13^{ème} cycle (... pendant l'exposition Te du 14^{ème})).

** 20% moindre, à même T_S (280°C), que dans le cas de l'homoépitaxie du CdTe.

III. Croissance de puits et boîtes quantiques II-VI

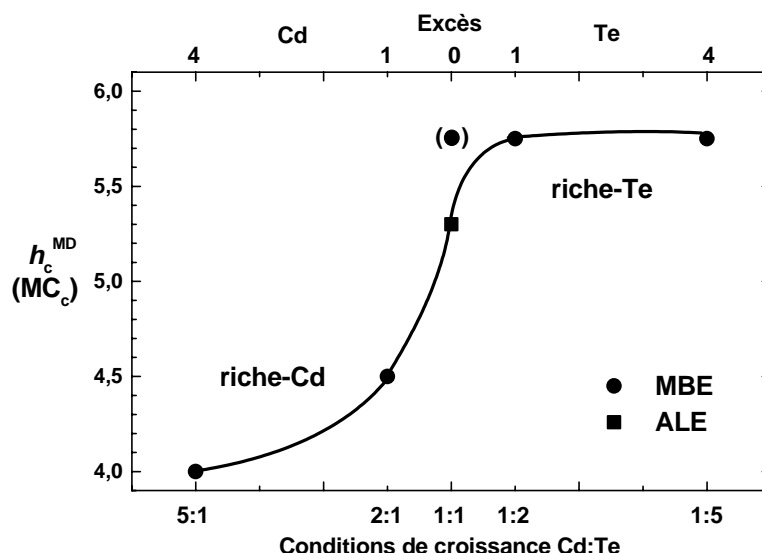


Fig. III.13 Épaisseur critique plastique h_c^{MD} en fonction des conditions de croissance.

Durant les croissances tant ALE que MBE (quelles qu'en soient les conditions), c'est le mode de relaxation *plastique* qui l'emporte (avec h_c^{MD} vers 5 MC). Il se révèle toutefois qu'autant l'excès de cadmium 'précipite' la relaxation plastique (à 4 MC), autant celui de tellure la 'retarde' (vers 6 MC). Nous allons maintenant voir comment la transition *élastique* (c'est-à-dire la formation d'îlots) a quand même pu être induite, *après croissance*, sous tellure justement et ce quel que soit le mode de croissance (MBE ou ALE).

III.1.d. Induction de la transition SK sous élément VI

- État de l'art

Puisque l'excès métallique précipite la relaxation plastique, l'idée d'exposer la surface, très fortement contrainte (i.e. juste sous son seuil h_c^{MD}), sous l'élément VI paraît assez judicieuse. C'est ce qui a été expérimenté en 1998 par Rabe *et al.* sur le système jumeau du notre : CdSe/ZnSe ($\Delta a/a = -6,3\%$) dont la relaxation est elle aussi problématiquement plastique (RHEED demeurant 2D). Ces expérimentateurs arrêtaient leur croissance après 3 MC, soit une monocouche avant l'épaisseur critique plastique estimée pour ce système (cf. Fig. II.43), puis firent un recuit de plusieurs minutes sous l'élément VI (Se), ils virent alors leur RHEED transiter de 2D ('*streaky*') à 3D ('*spotty*'), cf. Fig. III.14.

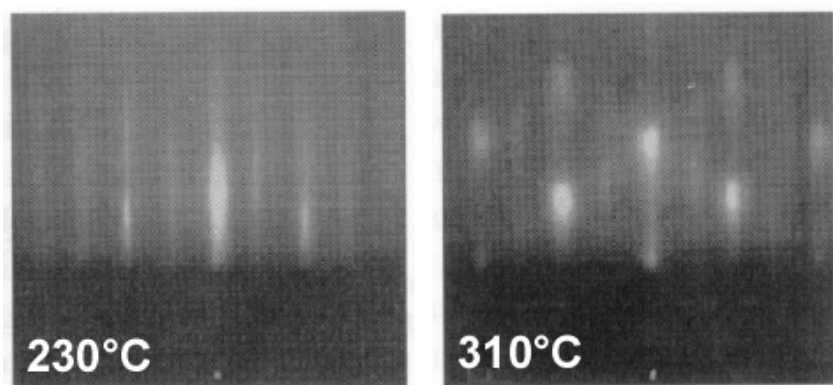


Fig. III.14. RHEED sous l'azimut $[1\ 1\ 0]$, 2D (tiges) après 3 MC de CdSe/ZnSe ($T_S = 230^\circ\text{C}$, surface riche Se : reconstruite $(2\times 1)\text{-Se}$), 3D (taches de Bragg) après recuit plusieurs minutes sous Se à $T_S = 310^\circ\text{C}$ (N.B. la reconstruction $(2\times 1)\text{-Se}$ demeure) [Rabe-98].

La formation de ces îlots CdSe/ZnSe (quelques 10^{10} – 10^{11} /cm²) a donc été thermiquement induite *après* croissance (*‘growth interruption’* & *‘Se-annealing’*) ce qui diffère de la transition SK classique où les îlots sont formés *pendant* la croissance (ininterrompue donc).

Ce recuit, presque cent degrés au dessus de la température de croissance, présente toutefois l’inconvénient majeur de favoriser l’interdiffusion activée thermiquement entre cations (Cd et Zn en l’occurrence). Nous avons par conséquent développé, depuis 2001, une technique ‘alternative’, inédite à notre connaissance et généralisable à d’autres systèmes.

• Traitement Te amorphe

Notre procédé, résumé Fig. III.15, consiste à arrêter la croissance bidimensionnelle du CdTe/ZnTe avant qu’il ne relaxe plastiquement (i.e. à $h < h_c^{MD}$) puis non plus à élever la température T_S (égale à 300°C ou 280°C pendant les croissances respectivement MBE ou ALE du CdTe) mais au contraire à la *baisser* jusqu’à environ 20°C (surface laissée sous ultra-vide pendant la descente en température) et à recouvrir alors la surface CdTe d’une fine couche (10 nm environ) de tellure (*amorphe* à cette température de substrat). Le dépôt du Te amorphe fait disparaître en quelques secondes le RHEED, 2D jusqu’alors (cf. Fig. III.16). On fait ensuite remonter T_S jusqu’à environ 220°C (rampe), température à laquelle le Te se désorbe en quelques minutes (les légers arcs visibles en cours de désorption Fig. III.16 révèlent un domaine de cohérence dans le Te inférieur au nm) ; le diagramme RHEED réapparaît alors 3D (taches de Bragg des boîtes en transmission). Les boîtes CdTe ainsi induites (cf. étude AFM ultérieure) sont ensuite encapsulées à $T_S = 300^\circ\text{C}$ par 50 nm environ de ZnTe (*‘cap-layer’*). Les boîtes quantiques sont alors prêtes à être étudiées en optique...

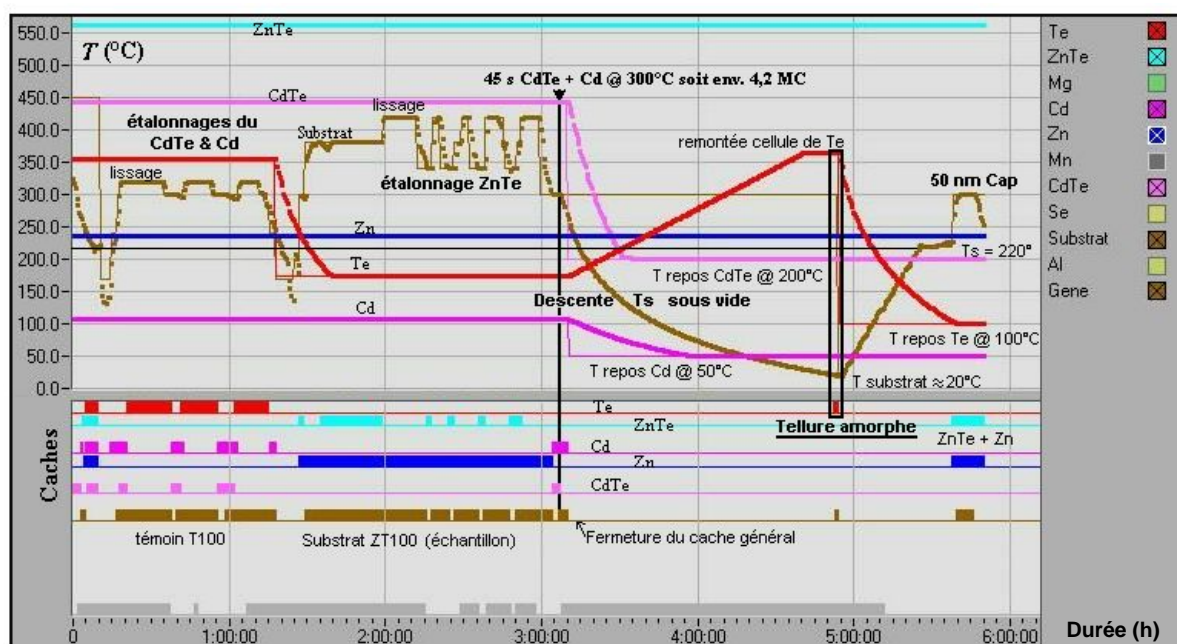


Fig. III.15. Régulateurs de température et caches des cellules après étalonnages et croissance MBE d'un échantillon composé d'un plan de boîtes CdTe induites après Te amorphe (M1388).

N.B. Le CdTe, étalonné sur témoin $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (CZT5% alias 'T100') à 0,100 MC/s sous excès 2:1 de Cd (vitesse prise volontairement lente pour être plus facilement maîtrisable), s'épitaxie sur ZnTe quelques 6% moins vite (cf. Fig. III.5.b) soit, après 45 s de croissance, environ 4,2 MC de CdTe totalement contraint sur ZnTe ($< 4,5 = h_c^{MD}$ MBE Cd 2:1).

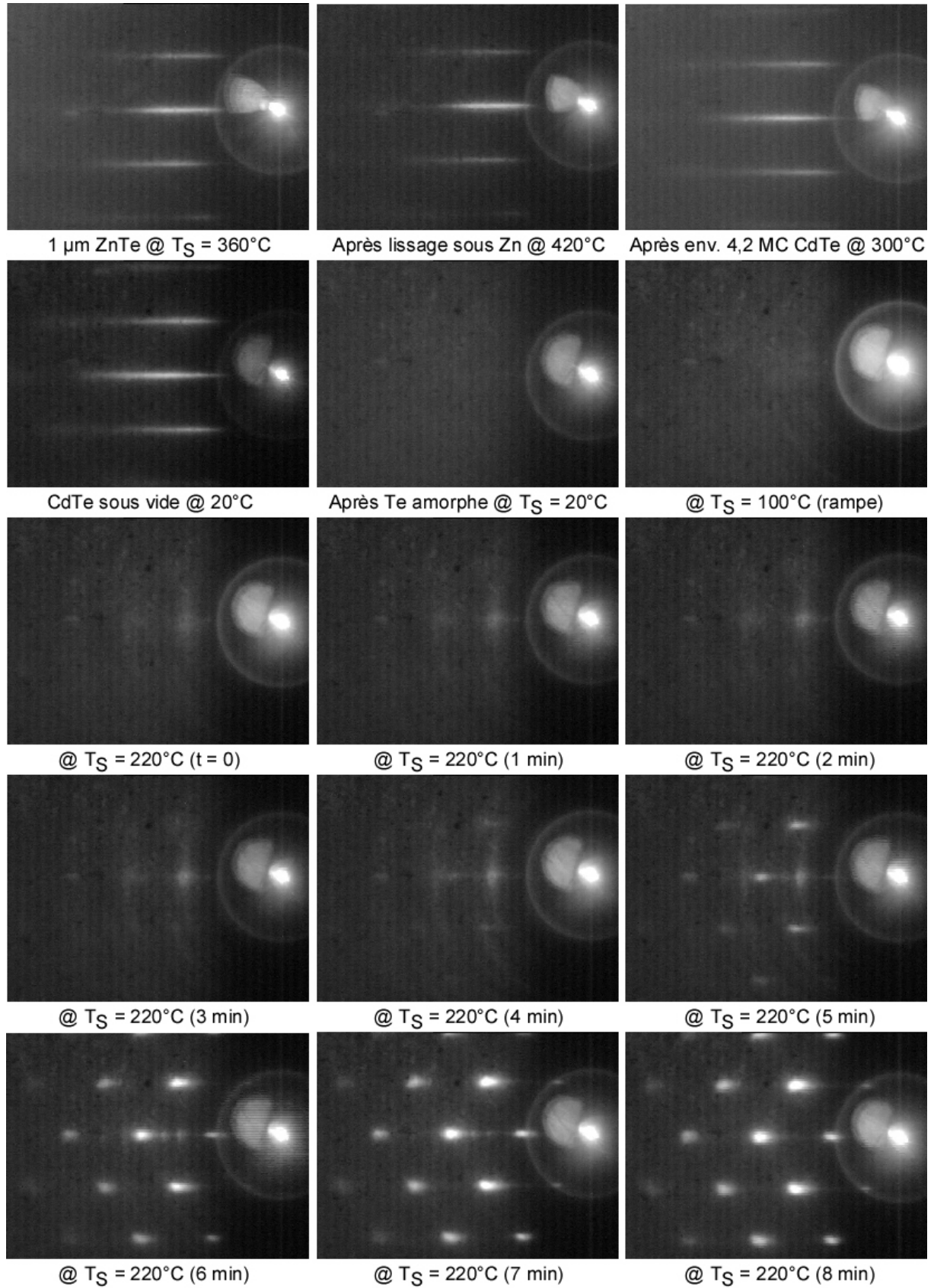


Fig. III.16. Diagrammes RHEED (30 keV, échantillon M1388) sous l'azimut $[1 \ -1 \ 0]$, récapitulant le procédé d'induction de la transition 2D-3D grâce au dépôt (à 20°C) puis à la désorption (à 220°C) d'une fine couche de tellure.

Nous avons enfin vérifié que cette très nette ponctuation du RHEED n'était due ni au temps passé sous vide, ni à l'excursion en température (échantillon M1327) mais bel et bien au tellure amorphe et qu'enfin ce RHEED 3D n'était aucunement due à des nanocristallites de Te mal désorbées en surface mais aux seules boîtes de CdTe ; *RHEED et AFM demeurent en particulier 2D après désorption d'une couche de Te amorphe déposée sur une épaisseur environ moitié moindre que h_c^{MD}* (2,4 MC en l'occurrence cf. étude AFM-RHEED ultérieure). Expérimentalement donc, alors que la transition 2D-3D n'a pas pu être induite pour une épaisseur h de seulement 2,4 MC de CdTe, elle a pu l'être pour $h = 4,2$ et 5,2 MC après croissance respectivement MBE (Cd 2:1) et ALE (13 cycles cf. AFM-RHEED ult.).

• Modélisation

Notre modèle permet de rendre compte de façon simple (*et intuitive*), Fig. III.17, de l'induction (ou non) de la transition SK après dépôt et désorption du Te amorphe [Tinj-03].

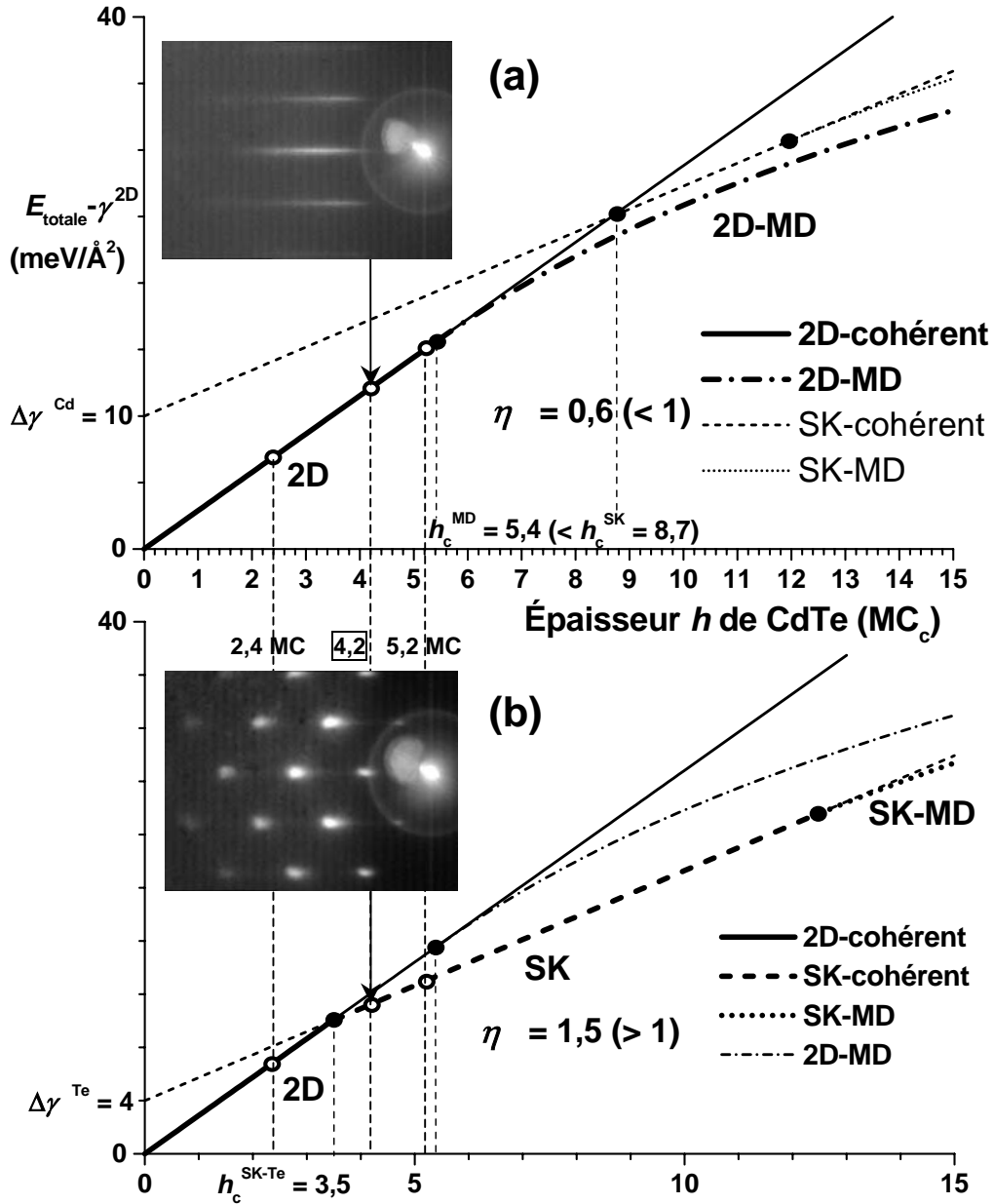


Fig. III.17. Avant (a) et après (b) tellure amorphe (paramètres du modèle, cf. Chap. II : $\Delta a/a = -5,8\%$, $b = 4,583 \text{ \AA}$, $d_{0-60^\circ} = 39,4 \text{ \AA}$, $M_{CdTe-(001)} = 39,2 \text{ GPa}$, $v_{CdTe-[001]} = 0,410$, $\mu_{CdTe/ZnTe} = 16 \text{ GPa}$, $E_{c-MD} = 0,6 \text{ eV}/\text{\AA}$, $\alpha = 40\%$, seul $\Delta\gamma$ a changé passant de 10 à 4 $\text{meV}/\text{\AA}^2$).

L'influence du tellure amorphe sur la surface de CdTe durant l'arrêt de croissance se répercute directement sur le coût en énergie de surface $\Delta\gamma^{\text{Te}}$ (> 0) à développer des facettes. $\Delta\gamma$ se calculant via la différence des énergies de surface SK et plane (001) : $\Delta\gamma = \gamma^{\text{SK-Te}} - \gamma^{(001)\text{-Te}}$, on vérifie qualitativement qu'*exposer la surface II-VI à son élément VI revient bien à diminuer $\Delta\gamma$* i.e. à *augmenter $\gamma^{(001)\text{-Te}}$* (N.B. on ne s'attend pas à ce que γ^{SK} varie autant que $\gamma^{(001)}$ avec l'excès de Te). En effet, sous excès de Te (resp. Se), le CdTe (CdSe) se reconstruit $(2\times 1)\text{-Te}$ (Se) ; le taux de couverture en anions de la surface (001) ainsi reconstruite est alors de 1 (contre $\frac{1}{2}$ pour la $c(2\times 2)\text{-Cd}$ cf. Fig. III.18), tant et si bien qu'elle est *ionique* donc plus coûteuse en énergie qu'une surface neutre (telle que la $c(2\times 2)\text{-Cd}$ justement [Vero-95]). La surface nominale (001) riche Te étant coûteuse, on comprend alors qu'elle transite vers une morphologie 3D qui lui permette de relaxer plus d'énergie élastique, $\alpha M(\Delta a/a)^2 h$, qu'il ne lui en coûte désormais en énergie de surface : $\Delta\gamma^{\text{Te}} < \alpha M(\Delta a/a)^2 h$, ce qui n'était pas le cas auparavant avec $\Delta\gamma^{\text{Cd}} > \alpha M(\Delta a/a)^2 h$ ($> \Delta\gamma^{\text{Te}}$ donc).

La valeur de $\Delta\gamma^{\text{Te}}$, seule variable de la Fig. III.17, a donc été prise environ moitié moindre que celle estimée dans le cas du CdTe. $\Delta\gamma^{\text{Te}}$ avoisine du même coup le $\Delta\gamma$ calculé sous As dans le cadre du système SK InAs/GaAs ($\Delta\gamma^{\text{As}} \approx 5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ cf. Chap. II).

Le traitement au tellure (dépôt-désorption) s'interprète donc en terme de réduction du coût en énergie de surface $\Delta\gamma$ à développer des facettes ; alors qu'en l'absence de tellure la transition plastique s'opère inmanquablement aux alentours des 5 MC ($\eta < 1$) –à cause essentiellement du faible coût en énergie $E_{\text{c-MD}}$ à former des dislocations dans les II-VI (cf. Chap. II)–, l'abaissement d'énergie de surface consécutif au tellure amorphe permet d'induire –grâce à l'ionicté de la surface $(2\times 1)\text{-Te}$ – la transition SK ($\eta > 1$), pourvu toutefois que l'énergie emmagasinée dans la couche soit suffisante (i.e. h supérieur à $h_{\text{c}}^{\text{SK-Te}}$ –tout en demeurant inférieur à h_{c}^{MD} –), ce qui n'est plus le cas pour une épaisseur de 2,4 MC (cf. Fig. III.17 et ult. Fig. III.27).

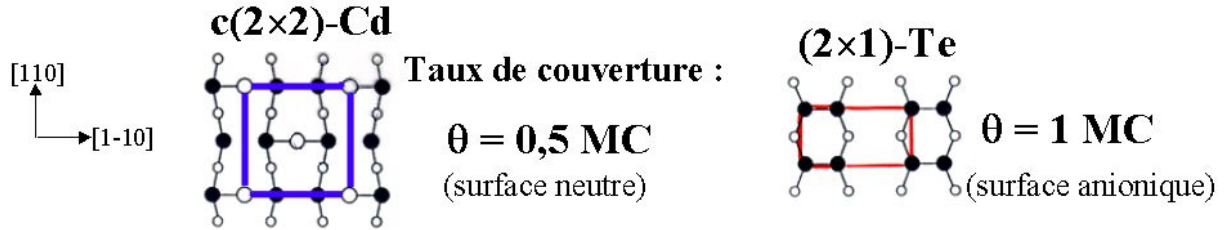


Fig. III.18. Reconstructions des surfaces riche Cd (neutre) et riche Te (anionique).

N.B. Pour le même motif qu'au sujet de la réorganisation de surface observée après recuit sous Se, la transition 2D-3D induite sous Te n'est pas à proprement parler une transition Stranski-Krastanow standard car elle a lieu *après croissance* i.e. à épaisseur nominale h fixe. L'abus de langage consistant à parler du régime SK ('-induit') va tout de même être fait dans la mesure où ces boîtes présentent les propriétés morphologiques des boîtes SK standard (cf. l'étude AFM qui suit).

III.1.e. Étude AFM sous ultra-vide

- **Motivation**

L'AFM sous ultra-vide (UHV-AFM) –dont le principe est détaillé en annexe– s'est imposé pour l'étude détaillée, systématique et rigoureuse des boîtes CdTe/ZnTe induites après Te amorphe (mais non encapsulées par ZnTe). L'inadéquation de l'AFM à l'air pour caractériser l'état de surface (2D ou 3D) du CdTe a en effet été démontrée par L. Marsal *et al.* : *même exempte de contrainte*, une couche ALE de CdTe initialement 2D sous ultra-vide, transite, une fois exposée à l'air, vers une surface 3D composée d'îlots d'oxydes (essentiellement TeO_2) de dimensions nanométriques : 4 nm environ de haut pour une vingtaine de nm de diamètre et une densité aux alentours des $6.10^{10}/\text{cm}^2$ [Mars-98]. La transition est induite via a_{TeO_2} (oxyde superficiel) = 4,805 Å soit un $\Delta a/a$ avec le CdTe d'environ 35% ! (l'air constituant un réservoir inépuisable d' O_2 , la transition peut ensuite se poursuivre). Une analyse AFM à l'air pourrait à tort faire passer ces îlots pour des boîtes de CdTe (...sur CdTe !). Ces îlots d'oxydes évoluent enfin en taille avec le temps passé à l'air (mûrissement d'Ostwald, '*Ostwald ripening*') [Mars-98], contrairement à la stabilité sous ultra-vide des boîtes par exemple de CdSe/ZnSe étudiées à l'UHV-AFM [Krat-99] (le phénomène d'oxydation superficielle induisant la formation des îlots d'oxydes et leur mûrissement a en effet aussi été observé sur les séléniures, impliquant cette fois-ci le SeO_2 [Smat-98]).

- **Mode opératoire**

Les images AFM qui suivent n'ont pu être acquises que grâce au savoir faire de Bruno Gilles. Elles l'ont été en mode contact (cf. annexe AFM : mode le plus sensible et qui n'est rendu possible que sous ultra-vide) sur un AFM Omicron™ couplé à un bâti disposant aussi d'un canon RHEED (fonctionnant sous 40 kV) permettant donc de voir, à la désorption du tellure amorphe, le diagramme de diffraction se ponctuer ou rester 2D. Pour la petite histoire, la destination originelle du tellure amorphe est de protéger de l'oxydation nos surfaces II-VI quand on les sort du bâti de croissance pour aller dans la chambre ultra-vide voisine accueillant l'AFM. Nous profitons donc ici «*du tellure et de l'argent du tellure*» i.e. de l'antioxydant et de l'inducteur des boîtes –à quantité ad hoc de matière– (dicton qui devrait se généraliser d'ici peu au sélénium...).

L'échantillon recouvert de Te amorphe présente désormais un aspect métallique mat (et non plus celui rouge-orangé translucide du substrat ZnTe).

La pointe AFM utilisée est en silicium ; elle est gravée au bout d'un microlevier ('*cantilever*') triangulaire souple dont la déformation va renseigner sur la topographie de la surface (cf. annexe AFM). Son rayon de courbure est de l'ordre de seulement quelques nm (5 environ), ce qui, eu égard aux dimensions de nos boîtes –la cinquantaine de nm typiquement– nous dispense d'avoir à déconvoluer les images AFM du profil de la pointe (la surestimation des dimensions latérales est de quelques nm seulement cf. annexe AFM).

Dans la pratique trois images AFM sont simultanément acquises : deux *topographiques* (une pour chaque sens de balayage) et une troisième qui représente la force maintenue constante ; cette dernière élimine donc les ondulations à longue échelle dues au tampon. C'est systématiquement une des deux images topographique qui est présentée.

Il est enfin à mentionner que l'échantillon est collé au gallium sur la plaquette support avec ses bords clivés (faces {110}) parallèles à la plaquette donc ultérieurement à la direction de balayage.

- **Boîtes SK-induites CdTe/ZnTe**

La Fig. III.19 montre le RHEED après désorption du Te amorphe dans la chambre ultra-vide AFM pour un dépôt de 4,2 MC de CdTe épitaxié par MBE (Cd 2:1) sur ZnTe (001). Notons qu'après désorption du tellure la surface est riche Te comme en témoignera ultérieurement la reconstruction (2×1) -Te visible sous l'azimut $[110]$.

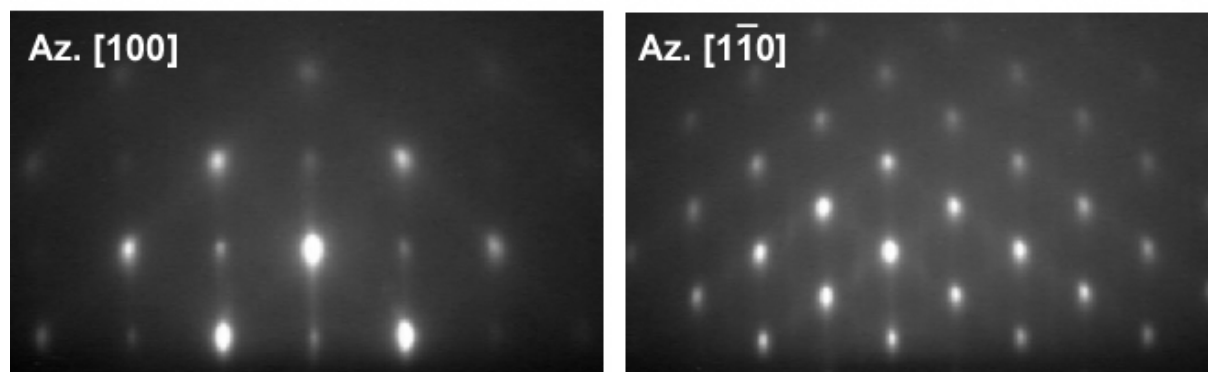


Fig. III.19. Diagrammes RHEED 3D (40 keV) sous les azimuts $[100]$ et $[1 -1 0]$ après désorption du Te amorphe (échantillon M1482).

La surface correspondante présente à l'AFM sous ultravide (UHV) la morphologie suivante (champ de $4 \mu\text{m}^2$ et échelle verticale suivant z non dilatée) :

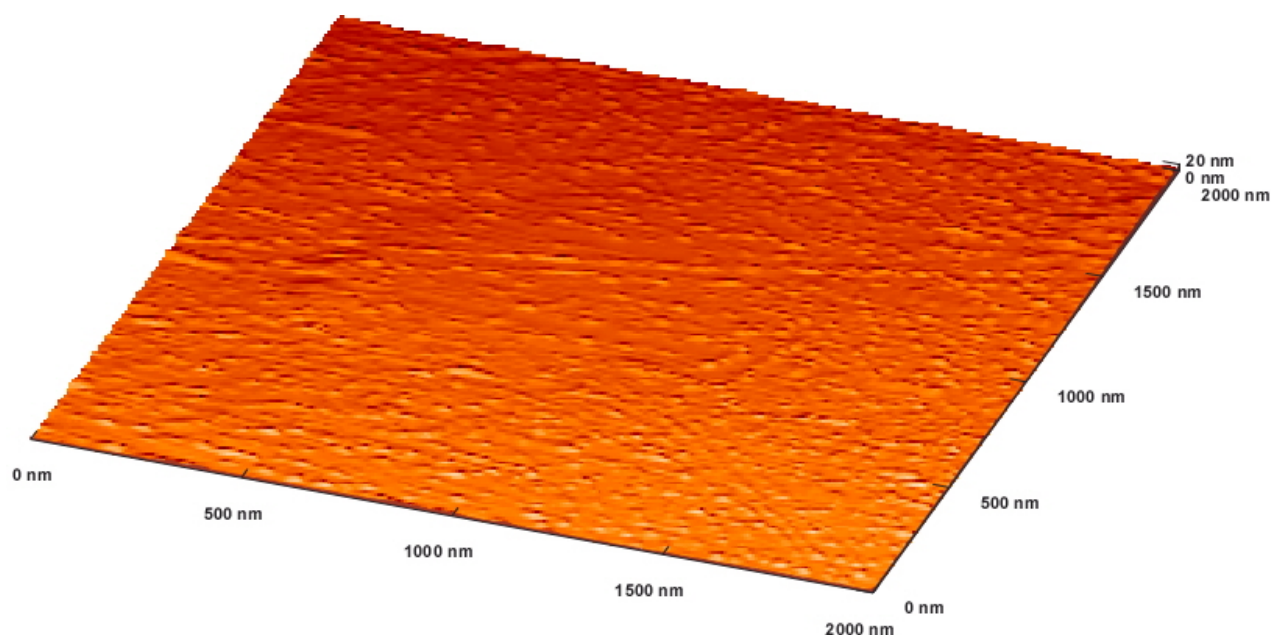


Fig. III.20. Surface du CdTe (échantillon M1482) après désorption du tellure amorphe (à l'échelle 1 suivant z et avec effet d'ombrage –surface donc vue telle qu'elle 'est'– ; par opposition les images suivantes seront, elles, colorées en fonction de la cote z ce qui accentue le contraste et quelques fois dilatées suivant z).

On distingue nettement les îlots et quelques chapelets de boîtes. On remonte à une densité d'îlots de $3,75 \cdot 10^{10}$ par cm^2 (on en dénombre environ 1500 sur ce champ).

Si on 'zoome' maintenant, toujours à l'échelle 1 mais en 'fausses' couleurs dorénavant (ce qui fait apparaître du coup les ondulations à longue échelle du tampon), on a les champs suivants :

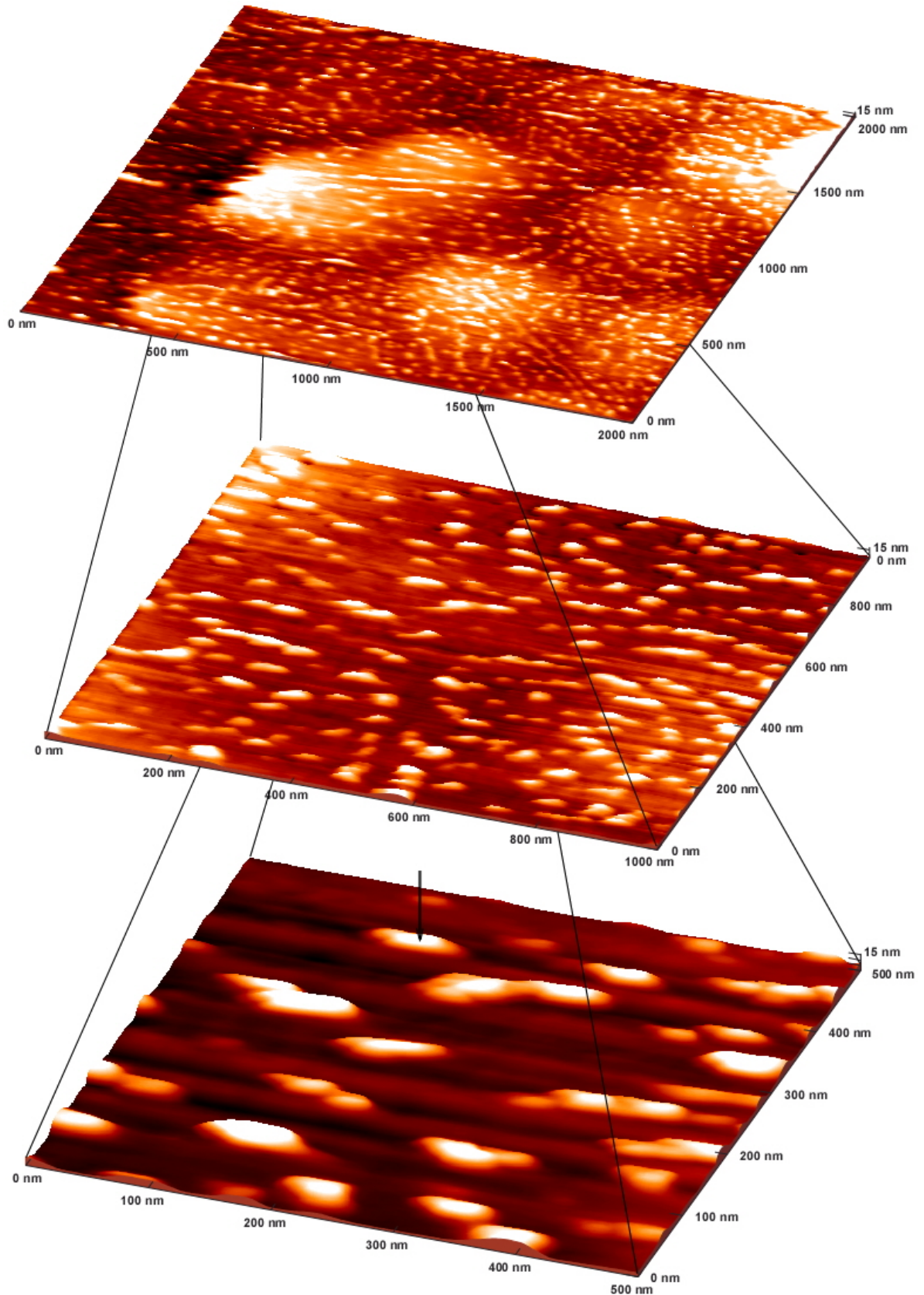


Fig. III.21. Surface résultant de 4,2 MC de CdTe/ZnTe après induction de la transition SK. L'îlot pointé, en bas, par la flèche verticale va ultérieurement encore être agrandi.

Outre une certaine anisotropie des boîtes, de mieux en mieux résolues (Fig. III.21), elles semblent présenter une nette orientation préférentielle ; afin de vérifier qu'il ne s'agit pas d'un artefact de balayage, la direction de balayage a été basculée de 90° , Fig. III.22.b :

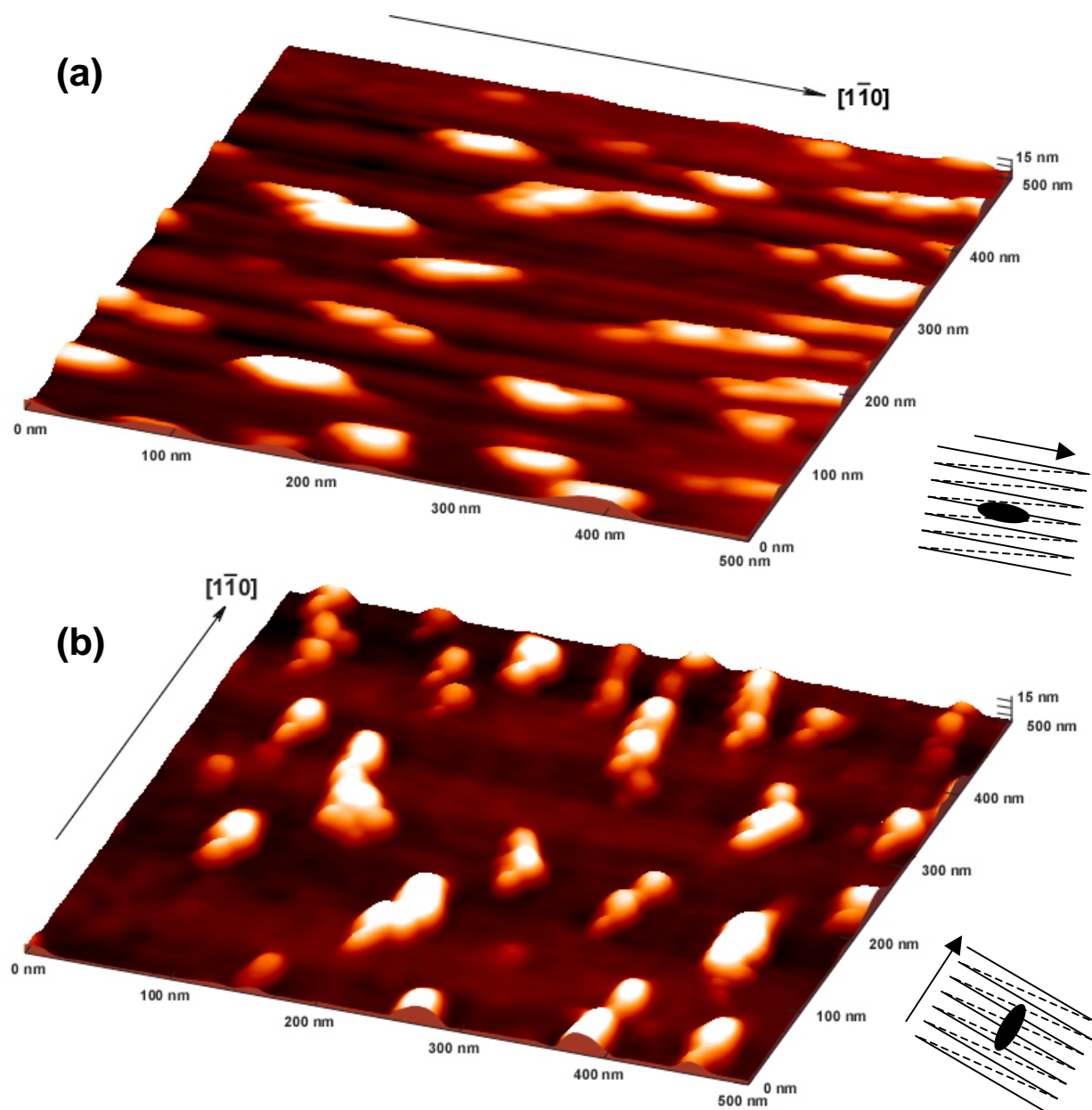


Fig. III.22. a) Champ de 500×500 nm de la Fig. III.21 (toujours à l'échelle 1 suivant z), b) : la même zone balayée cette fois-ci à 90° ; il y a donc bien orientation préférentielle suivant la direction $[1\bar{1}0]$ des îlots (on devine encore un léger 'tramage' correspondant au sens de balayage, parallèle au grand axe des îlots en a) et perpendiculaire à cet axe en b)).

La direction de balayage est, à l'imprécision du collage près, une des directions $\langle 110 \rangle$ (puisque l'échantillon est balayé parallèlement à ses bords qui sont suivis par les plans de clivage $\{110\}$). La relative anisotropie des îlots ainsi que leur nette orientation préférentielle suivant l'un des axes $\langle 110 \rangle$, le $[1\bar{1}0]$ en l'occurrence (la direction de la reconstruction (2×1) -Te), est manifeste et diffère radicalement de celle trouvée suivant les directions $\langle 100 \rangle$ pour les bords de marches des îlots monomoléculaires de la surface terminée Te du CdTe

étudiée en détail par D. Martrou au STM (*Scanning Tunneling Microscope*) [Mart-00]. Dans ce dernier cas il s'agissait toutefois de CdTe homoépitaxié c'est-à-dire non contraint ; il semble donc que les contraintes jouent un rôle majeur dans l'orientation des îlots multimoléculaires suivant la direction $[1\bar{1}0]$ cf. Fig. III.23 (cette direction a aussi été trouvée au RHEED sur le système dual ZnTe/CdTe [Eyme-95]).

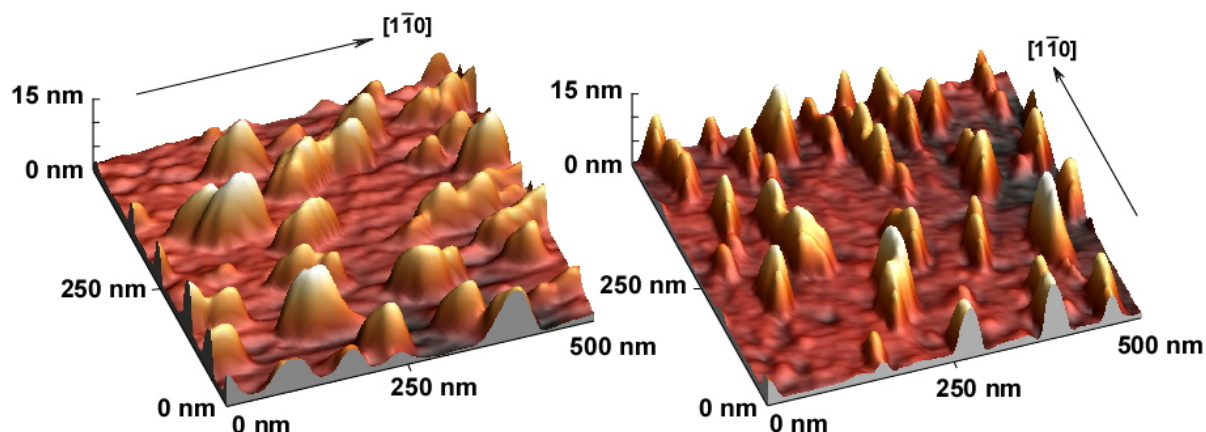


Fig. III.23. Anisotropie des îlots CdTe/ZnTe (mêmes images que Fig. III.22 mais l'échelle suivant l'axe z a été dilatée d'un facteur 5, les couleurs correspondent encore aux cotes).

L'étude AFM d'un îlot isolé (celui pointé Fig. III.21, encore présent sur les Fig. III.22 et 23) révèle une hauteur H de l'ordre de 6 nm et une forme elliptique assez prononcée avec un grand axe a de 70 nm de long environ et un petit axe b de 30 nm de large :

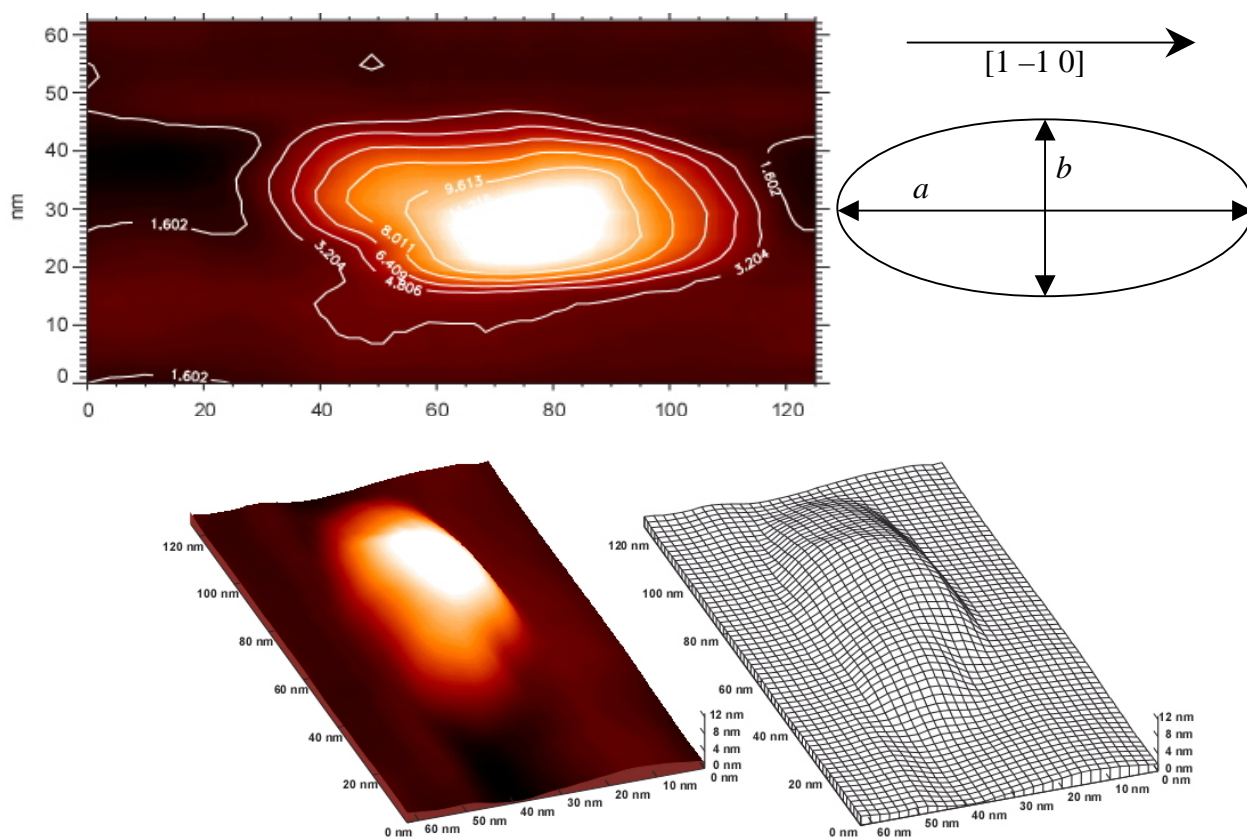


Fig. III.24. Ilot isolé de CdTe/ZnTe (différence des cotes verticales : $11,2 - 4,8 = 6,4$ nm).

L'étude statistique sur le champ le plus grand ($2 \times 2 \mu\text{m}$, Fig. III.20) des quelques 1500 boîtes qui s'y trouvent donne les distributions suivantes (en disque évidé l'îlot précédent) :

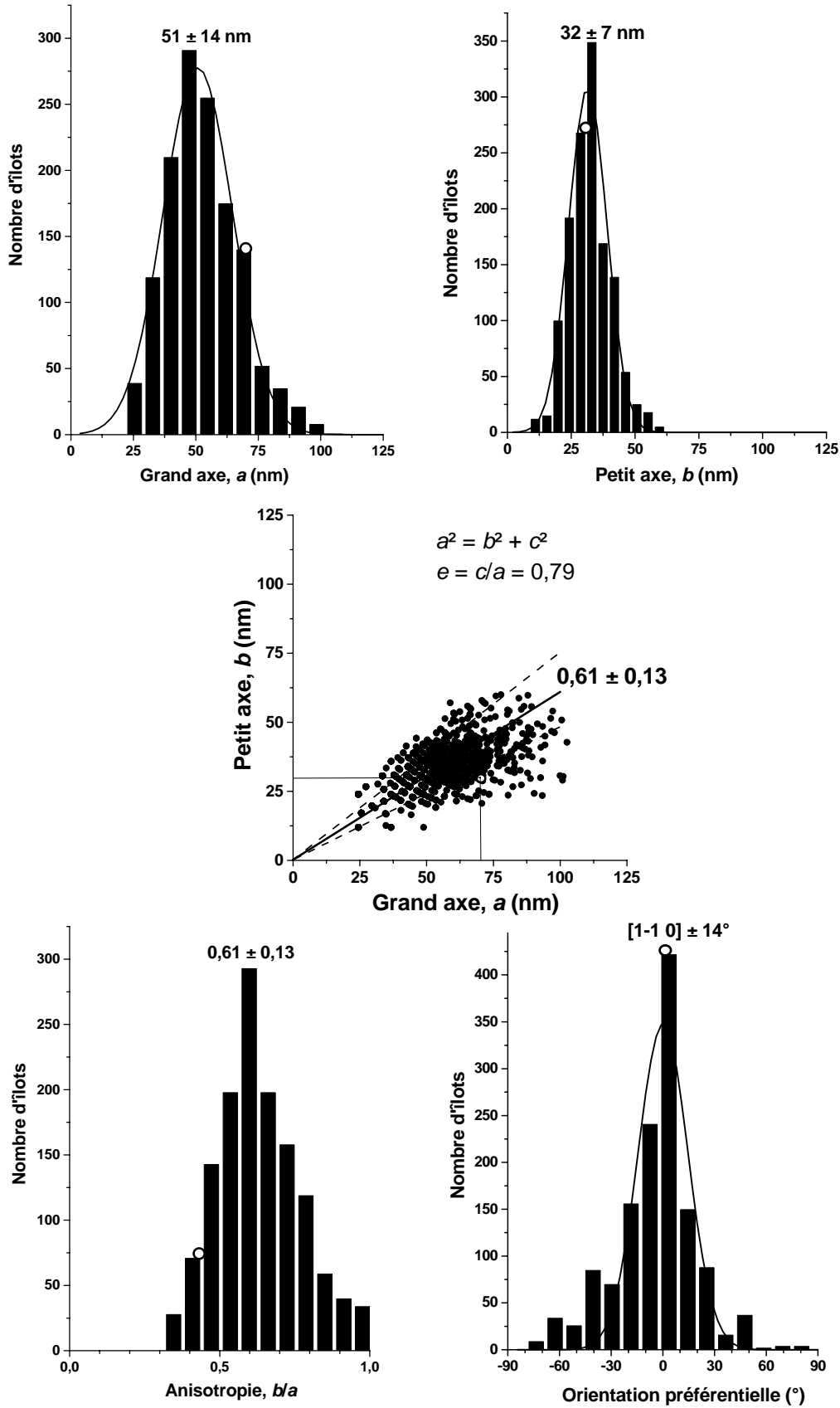


Fig. III.25. Histogrammes des boîtes issues des 4,2 MC CdTe(MBE)/ZnTe (éch. M1482).

Quant à la hauteur moyenne H des îlots, elle est de l'ordre de $5 \pm 1,2$ nm d'où un facteur de forme $I = H/d$ (où $d = \sqrt{ab}$: diamètre moyen à la base) d'environ 1 pour 8.

L'orientation préférentielle du grand axe des îlots suivant la direction $[1 \ -1 \ 0]$ est très nettement confirmée Fig. III.25 ainsi que leur anisotropie b/a autour, pour l'anecdote, de l'inverse du nombre d'or $\Phi = (1+\sqrt{5})/2$ via $b/a \approx a/b - 1$:

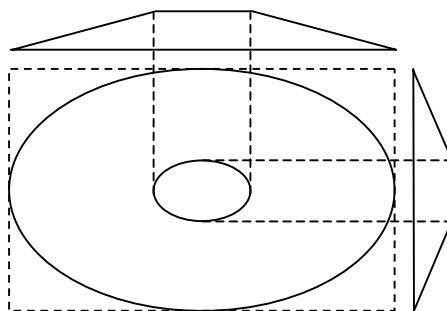


Fig. III.26. Vues de dessus et profils d'un îlot standard (quelque peu simplifié).

La même étude AFM a été menée pour deux épaisseurs h de CdTe déposé cette fois-ci par ALE sur ZnTe :

- a) d'une part 6 cycles ALE (éch. M1317), soit $h \approx 2,4$ MC de CdTe ($h < h_c^{SK}$),
- b) d'autre part 13 cycles ALE (éch. M1318), soit $h \approx 5,2$ MC ($h_c^{SK} < h < h_c^{MD}$) cf. Fig. III.17.

Les surfaces correspondantes, après désorption du Te amorphe sont les suivantes :

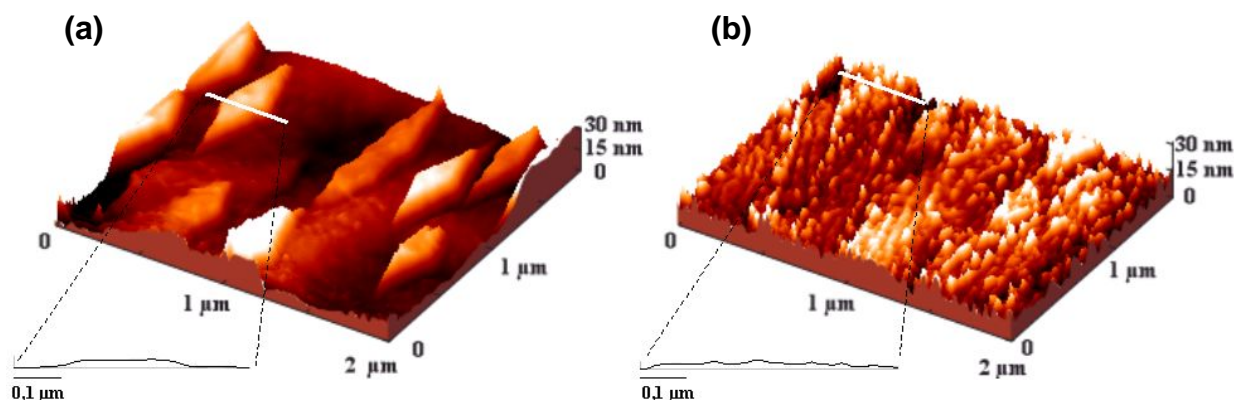


Fig. III.27. Surface résultant, après désorption du Te amorphe, de respectivement 6 et 13 cycles ALE de CdTe/ZnTe (l'échelle suivant z est multipliée par un facteur 10, les coupes sont elles en revanche à l'échelle 1) [Mars-02].

La différence, Fig. III.27, entre les deux morphologies de surface est saisissante : alors que pour 2,4 MC de CdTe la surface est quasi-2D (à l'exception des plateaux, 'mesas', provenant du substrat et dont la hauteur est exagérée par le facteur d'échelle de 10 suivant z), pour à peine plus du double de matière : 5,2 MC, la surface est hérissée de boîtes CdTe sous lesquelles on devine, à plus grande échelle, la même morphologie en mesas du substrat. La densité d'îlots à laquelle on remonte, Fig. III.27.b, est cette fois-ci d'environ $2,3 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2$.

La même étude statistique, sur le champ de $2 \times 1,55 \mu\text{m}$ de la Fig. III.27.b (soit quelques 700 boîtes), donne les distributions suivantes :

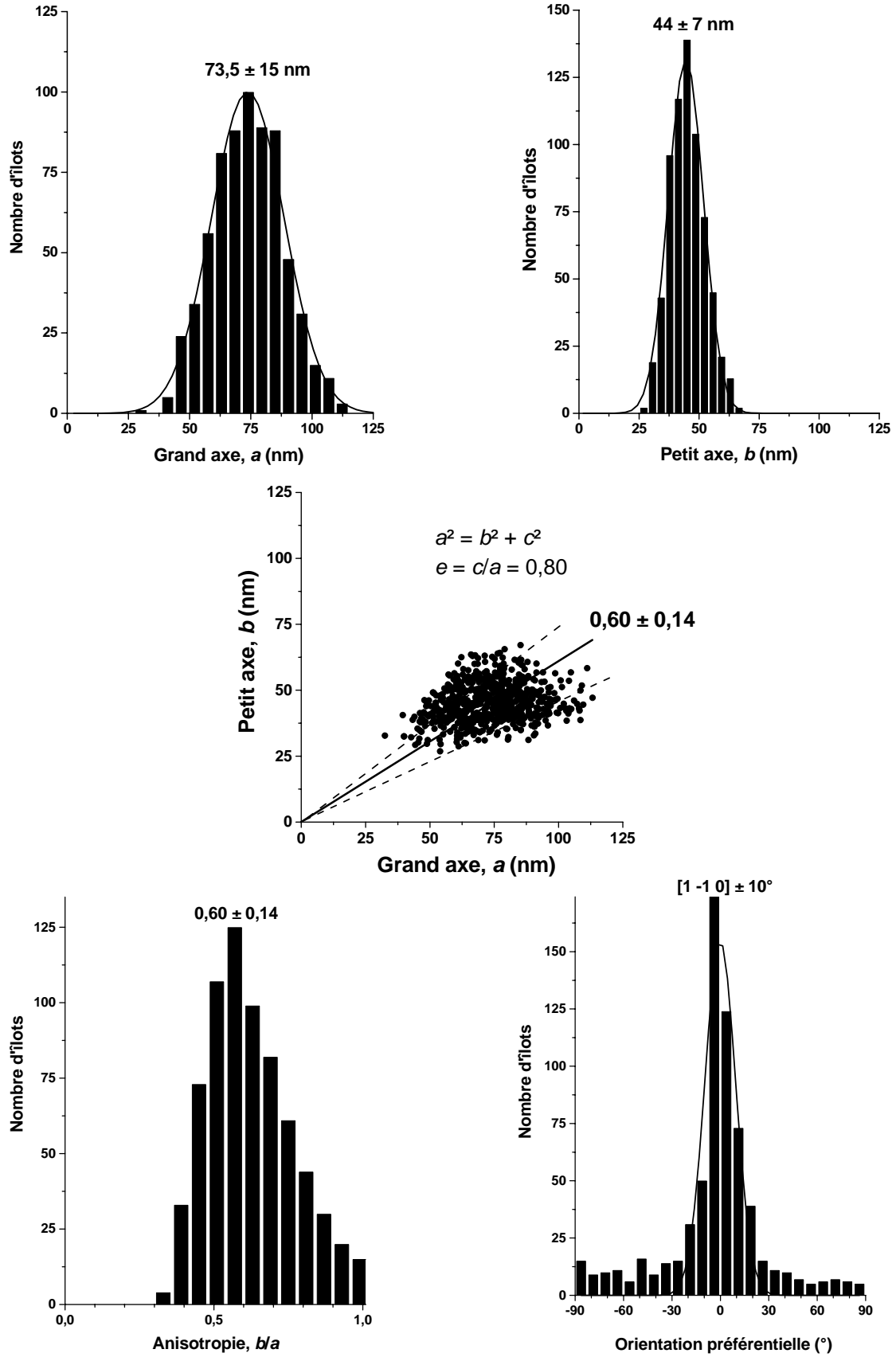


Fig. III.28. Histogrammes des boîtes issues des 5,2 MC CdTe(ALE)/ZnTe (éch. M1318).

Le tableau III.1 récapitule les résultats trouvés pour les deux échantillons boîtes élaborés par MBE (M1482 : 4,2 MC) et ALE (M1318 : 5,2 MC) :

<i>Échantillons</i>	M1482 4,2 MC CdTe/ZnTe 45 s MBE @ '0,1 MC/s'	M1318 5,2 MC CdTe/ZnTe 13 cycles ALE @ 0,4 MC/c
Champ, S (μm^2)	2×2	$2 \times 1,547$
Nombre d'îlots, n	≈ 1500	≈ 710 (918 sur $4 \mu\text{m}^2$)
Densité, D (/cm 2)	$3,75 \times 10^{10}$	$2,3 \times 10^{10}$
Dist. inter-îlots $\sqrt{S/n}$ (nm)	52	66
Grand axe, a (nm)	51 ± 14	$73,5 \pm 15$
Dispersion, σ/a (%)	± 27	± 20
Petit axe, b (nm)	32 ± 7	44 ± 7
Dispersion, σ/b (%)	± 22	± 16
Aire, $A = \pi ab/4$ (nm 2)	1267 ± 532	2507 ± 715
Dispersion, σ/A (%)	± 42	± 29
Anisotropie, b/a	$0,61 \pm 0,13$	$0,60 \pm 0,14$
Ellipticité, $e = \sqrt{(a^2 - b^2)}/a$	$\approx 0,79$	$\approx 0,80$
Orientation préférent. ($^\circ$)	$[1 \ -1 \ 0] \pm 14$	$[1 \ -1 \ 0] \pm 10$
Hauteur, H (nm)	$5 \pm 1,2$	$6 \pm 1,4$
Dispersion, σ/H (%)	± 24	± 23
Diamètre, $d = \sqrt{ab}$ (nm)	40 ± 9	57 ± 9
Dispersion, σ/d (%)	± 23	± 16
Facteur de forme, $I = H/d$	$0,125$ (1/8)	$0,105$ ($\approx 1/10$)
Volume îlot (nm 3)	$\approx 2'800$ ($\approx 82'000$ at.)	$\approx 6'700$ ($\approx 200'000$ at.)
Volume îlots / Vol. déposé	$\approx 72\%$	$\approx 85\%$
Couche de mouillage (MC)	$\approx 1,2$	$\approx 0,8$

Tableau III.1. *Statistiques AFM sur les boîtes résultant de respectivement 4,2 (M1482) et 5,2 MC de CdTe (M1318). Le volume moyen des îlots est estimé en prenant celui d'un cône tronqué de rayon à la base $r = \sqrt{ab}/2$ et au sommet $r' = r/4$, donc de volume $V = 7r^2H/16$.*

Les boîtes CdTe induites après 13 cycles ALE présentent la même forme anisotrope et la même orientation préférentielle suivant la direction $[1 \ -1 \ 0]$ que celles issues de la croissance MBE. Cette anisotropie se concrétise directement (après toutefois encapsulation des boîtes) en micro-photoluminescence (μPL cf. Fig. III.49) par une séparation de la raie provenant de la recombinaison électron/trou en un *doublet* polarisé linéairement (π_x , π_y) suivant les deux directions orthogonales des grand et petit axes de la boîte émettrice [Beso-01]. L'orientation préférentielle se traduit alors par une direction de polarisation privilégiée effectivement observée suivant l'axe $[1 \ -1 \ 0]$ sur nos échantillons [Tinj-03].

Le volume intégré des boîtes sur toute la surface révèle ensuite l'existence, tant pour l'échantillon MBE qu'ALE, d'en moyenne une *monocouche* résiduelle de CdTe sur ZnTe : la *couche de mouillage* (justement attendue du fait que la croissance ait été 2D dès le début ; un démouillage après la transition 2D-3D aurait été étonnant). C'est la première fois que la couche de mouillage est mise en évidence sur notre système CdTe/ZnTe ; sa signature optique en macro-PL (attendue à haute énergie) n'a jamais été observée en même temps que celle des boîtes (il faut dire que la coexistence des deux ne semble pouvoir se faire que sur une plage

très réduite autour de h_c^{SK} cf. [Leon-98]). La présence de cette couche de mouillage ('*wetting layer*') va être définitivement confirmée par la suite (cf. temps de déclin au Chap. IV).

On constate enfin l'augmentation de la taille des boîtes quand on passe de l'échantillon MBE (épaisseur nominale déposée : 4,2 MC) à l'échantillon ALE (5,2 MC) ; ceci tient justement à ce qu'on ait pu déposer en ALE une monocouche de CdTe de plus qu'en MBE (soit + 25%), grâce à un seuil h_c^{MD} accru. Ceci est encore amplifié par le fait que la densité des boîtes, elle, ait diminué entre 4,2 MC ($3,75 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2$) et 5,2 MC ($2,3 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2$). Ce dernier fait est remarquable ; il est propre à notre procédé d'induction des boîtes *après croissance* car dans le mode SK standard, où les boîtes sont induites *pendant* la croissance, c'est le contraire qui se produit : la densité des îlots augmente fortement autour de h_c^{SK} avec la quantité de matière déposée (pour saturer ensuite vers $10^{11} / \text{cm}^2$, soit $\approx 1'000$ par μm^2 cf. Fig. III.29).

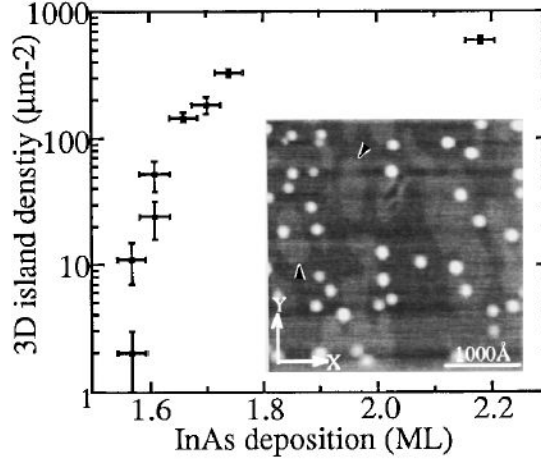


Fig. III.29. Densité des boîtes SK d'InAs/GaAs étudiées par UHV-AFM [Koba-96] (l'encart montre la surface après une épaisseur nominale déposée de 1,7 MC = h_c^{SK}).

Des densités de boîtes qui n'excèdent pas quelques 10^{10} par cm^2 –telles que les nôtres donc– sont requises pour pouvoir étudier ces boîtes individuellement en optique (cf. μPL Chap. IV). Pour ce faire, après encapsulation des boîtes (par typiquement 50 nm de ZnTe), un fin masque opaque d'aluminium (10 nm environ) est déposé sur la surface de l'échantillon, masque dans lequel des ouvertures sub-microniques sont ouvertes (cf. Fig. I.15). Le diamètre des ouvertures peut descendre jusqu'à 150 nm environ ce qui correspond, pour une densité de $2 \cdot 10^{10}$ boîtes par cm^2 (200 boîtes par μm^2), à 3~4 boîtes environ. La dispersion en taille (cf. Fig. III.30) de ces boîtes, en particulier la hauteur (cf. Tableau III.1), est responsable du fait qu'elles émettent toutes à des énergies légèrement différentes, ce qui facilite d'autant leur étude individuelle en μPL (mais c'est aussi ce qui est responsable, en macro-PL, de l'élargissement du profil d'émission).

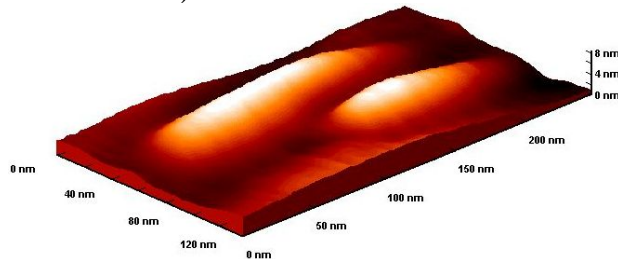


Fig. III.30. Différence de taille entre boîtes : une énorme et une plus petite (M1318).

Avant de passer à l'étude des propriétés optiques des boîtes CdTe/ZnTe, nous allons voir ce qui a motivé l'incorporation de Mg dans les barrières ZnTe et quels sont les problèmes qu'il a alors fallu surmonter pour continuer à induire la formation des boîtes CdTe/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

III.2. Incorporation de magnésium dans les barrières, motivation :

Les précédentes boîtes CdTe/ZnTe devraient, une fois encapsulées, être très confinantes grâce à la différence d'énergie de bande interdite entre les barrières ZnTe à 2,4 eV et le CdTe à 1,6 eV, soit un ΔE de presque 1 eV ! Il s'avère cependant que la répartition de ce ΔE entre électrons et trous est totalement déséquilibrée au profit des seuls électrons avec un décalage des bandes de conduction ΔE_c qui avoisine ΔE et donc un décalage de celles de valence ('*Valence Band Offset*') ΔE_v très petit (cf. Fig. III.31) [Ters-86] [Gil-89]. Ceci a longtemps été considéré comme incombant au fait que le système CdTe/ZnTe soit à '*anion commun*' ; les orbitales p de l'anion (Te, [Kr]5s²5p⁴) devant, en première approximation, imposer $\Delta E_v = 0$ ('*common-anion rule*' de Harrison, 1977). il existe cependant beaucoup de systèmes à anion commun –sauf justement CdTe/ZnTe– pour lesquels ΔE_v est conséquent, tel GaAs/AlAs [Guri-92], et ce à cause d'un couplage entre les orbitales p de l'anion et d du cation qui diffère notablement de part et d'autre de l'hétérojonction. Dans le cas du CdTe/ZnTe, la petitesse du décalage des bandes de valence serait dû au fait que zinc ([Ar]3d¹⁰4s²) et cadmium ([Kr]4d¹⁰5s²) aient tous deux leurs orbitales d totalement occupées d'où un couplage 5p⁴-3d¹⁰ et 5p⁴-4d¹⁰ analogue et donc un ΔE_v petit* [Wei-98]. Le magnésium au contraire ne possédant pas d'orbitales d ([Ne]3s², $Z = 12$), on peut s'attendre –à l'instar de l'aluminium vis-à-vis des arséniures (Al n'en possède pas non plus)– à ce qu'il induise un décalage des bandes de valence qui fasse que les trous (lourds) soient mieux confinés ; ils ne l'étaient jusqu'alors que grâce aux contraintes [Peyl-92].

i) sans contraintes (fictif) :

$\Delta E_{\text{ZnTe-CdTe}} = 785 \text{ meV}$,
 $\Delta E_v = -75 \text{ meV}$ [Gil-89] (expérim.)
 i.e. $\Delta E_c = 860 \text{ meV}$,

ii) CdTe totalement contraint :

$\varepsilon_{//} = \Delta a/a = -5,8\%$ (< 0), $\nu_{\text{CdTe}} = 0,41$,
 $\Delta E_c = 2d_{\text{hc}}\varepsilon_{//}(1-2\nu)/(1-\nu) = +92 \text{ meV}$,
 $\Delta E_t = 2d_{\text{hv}}\varepsilon_{//}(1-2\nu)/(1-\nu) = -46 \text{ meV}$,
 $\Delta E_{\text{tl-l}} = d_c\varepsilon_{//}(1+\nu)/(1-\nu) = +167 \text{ meV}$,
 avec les potentiels de déformation hydrostatique d_h ($= d_{\text{hc}} - d_{\text{hv}}$) et de cisaillement d_c :
 $d_{\text{hc}} = -2,6 \text{ eV}$ ($2d_h/3$)
 $d_{\text{hv}} = +1,3 \text{ eV}$ ($-d_h/3$)
 et $d_c = -1,2 \text{ eV}$ [Beso-01]
 (N.B. si d_h et d_c sont déterminés expérimentalement, le choix du ratio $d_{\text{hc}}/d_{\text{hv}}$ doit être fait [Tuff-90])

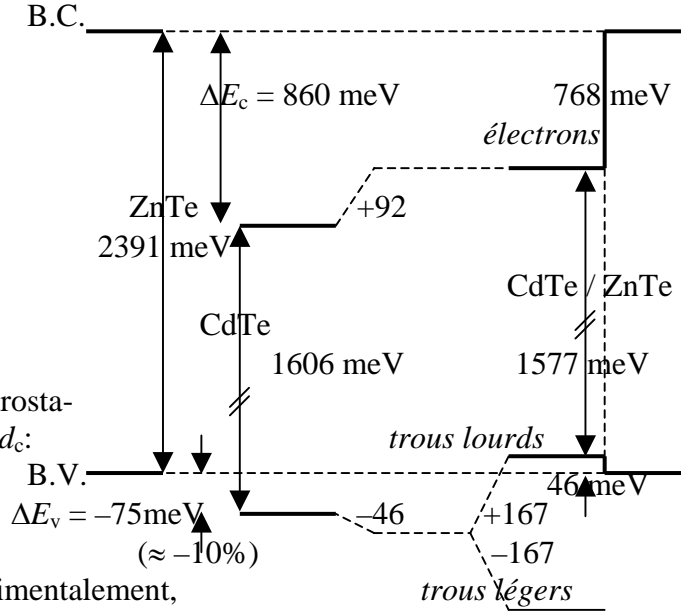


Fig. III.31. Positions relatives des bandes de conduction (B.C.) et de valence (B.V.) du ZnTe et du CdTe considérés d'abord isolément (sans contraintes donc) puis du CdTe totalement contraint sur ZnTe ; ses bandes se déforment alors sous l'effet des contraintes qui lèvent la dégénérescence trous légers-trous lourds, ces derniers voient alors un potentiel de confinement de 46 meV (6% du ΔE initial). N.B. Les effets quantiques liés à l'étrécissement du puits contraint de CdTe ne sont pas (encore) pris en compte mais ils amenuisent ces 46 meV.

* ceci ne s'étend toutefois pas aux orbitales 5d¹⁰ du mercure qui diffèrent davantage des 3~4d¹⁰ [Wei-98], d'où un ΔE_v considérable pour le système HgTe/CdTe [Ters-86].

On voit sur la Fig. III.31 que le décalage ΔE_v , ‘(unstrained) Valence Band Offset’, (ou sa proportion $\Delta E_v/\Delta E^*$) est un concept avant tout théorique car l’absence de toute contrainte n’a pas beaucoup de sens physique entre deux matériaux désaccordés en paramètre de maille ; il sert toutefois à découpler le chimique (nature des ions) du physique (nature de la contrainte)... si tant est que le chimique puisse se découpler du physique.

Enfin, la Fig. III.31 dépeint ce qui se passe pour un *puits totalement contraint* de CdTe/ZnTe. Cependant, dans le cas des *boîtes*, on a vu que les contraintes sont *partiellement relaxées* ; il faut alors compter sur l’interaction coulombienne [Dele-92] (heureusement forte dans les II-VI) pour assurer l’essentiel du confinement du trou grâce à l’électron, fortement piégé lui dans la boîte. C’est ce faible confinement des trous par rapport aux électrons qui est tenu pour responsable de l’extinction de la luminescence provenant des boîtes CdTe/ZnTe avec l’augmentation de la température (déclin devenant notable à partir d’une vingtaine de Kelvins) [Beso-01].

Pour y remédier et donc améliorer la tenue en température de nos *boîtes* CdTe, l’incorporation de magnésium paraît des plus pertinentes (cf. Fig. III.32). Celle-ci a déjà été mise en œuvre avec succès par Kuhn-Heinrich *et al.* sur les *puits* de CdTe/Cd_{0,5}Mg_{0,5}Te ($\Delta a/a \approx -0,5\%$, profitant du fait que CdTe et MgTe aient des paramètres de maille analogues : respectivement 6,48 Å et 6,42 Å [Hart-96B]). Ces puits luminescent efficacement jusqu’à l’ambiante et un ‘Valence Band offset’ de 30%* a pu être déduit des résultats optiques [Kuhn-93].

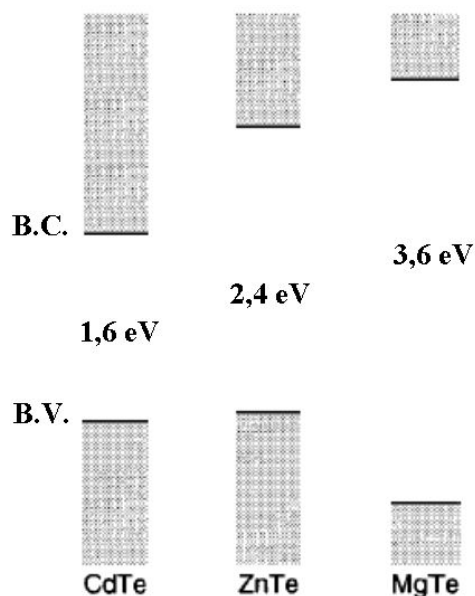


Fig. III.32. Alignement ‘naturel’ des binaires CdTe, ZnTe et MgTe (non contraints). La proportion $\Delta E_v/\Delta E$ du décalage des bandes de valence vaut 1/3 entre CdTe et MgTe [Kuhn-93] et a été estimée vers 2/3 entre ZnTe et MgTe [Wei-98] (calcul).

Le MgTe étant un composé de grand gap (déterminé à l’ambiante par Hartmann *et al.* à 3,5 eV et extrapolé à 3,6 eV à basse température [Hart-96B]), il va donc être incorporé dans les barrières qui vont dorénavant être l’alliage ternaire Zn_{1-x}Mg_xTe.

* il est préférable de toujours mentionner le ratio $\Delta E_v/\Delta E$ (un pourcentage) plutôt que ΔE_v (une énergie) car il présente l’avantage de rester valide pour toutes les compositions des deux matériaux ; ainsi 30% pour CdTe/Cd_{0,5}Mg_{0,5}Te font presque 300 meV de décalage ΔE_v et en font donc le double pour CdTe/MgTe.

III.2.a. Alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$

L'incorporation du Mg dans les II-VI a, par le passé, déjà été mise en œuvre, non pas tant pour améliorer le confinement des trous (aux exceptions notables de Kuhn *et al.* sur CdTe [Kuhn-93] et de Wörz *et al.* sur ZnSe [Wörz-97]) mais surtout pour adapter le paramètre de maille aux substrats III-V disponibles à l'époque (GaAs, InP) et ce afin de réaliser de bons dispositifs luminescents (course au laser). Ainsi les quaternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ accordé sur GaAs-(001) [Ishi-96] et $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mg}_y\text{Se}$ (qui présente cette fois-ci l'avantage structural d'être à anion commun) accordé sur InP-(001) [Nomu-96] ont été étudiés. Il est à noter que dernièrement, suite aux progrès accomplis sur les substrats ZnTe, le quaternaire $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$ accordé sur ZnTe-(001) a aussi été développé [Chan-01] cf. Fig. III.33.

Au laboratoire, l'étude du $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ a été initiée par Y.M. Niquet en 1996 pour exploiter la propriété originale du MgTe (toujours grâce à son absence d'orbitales *d*) qui est d'avoir à la fois un grand gap et un grand paramètre de maille* : $a_{\text{ZnTe}} = 6,1 \text{ \AA} \ll a_{\text{MgTe}} = 6,4 \text{ \AA}$ ($< a_{\text{CdTe}} = 6,5 \text{ \AA}$) cf. Fig. III.33. Ceci a permis d'étudier les hétérostructures confinantes ZnTe/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ contraintes en tension (où ce sont donc, pour une fois, les trous légers qui constituent l'état fondamental) [Niqu-98]. Structurellement, le MgTe massif, outre qu'il ait le mauvais goût de s'oxyder, est de structure hexagonale et non blende (tout comme MgSe et MgS d'ailleurs). Epitaxié, il réplique cependant la structure cubique du substrat, ZnTe en l'occurrence (idem pour CdSe sur ZnSe). Dans la pratique les compositions de plus de 60% de Mg ne sont pas stables dans le temps (elles s'oxydent) et n'ont donc pas été étudiées d'autant qu'elles réduisent encore davantage le 'mismatch', $\Delta a/a$, avec CdTe (cf. Fig. III.34).

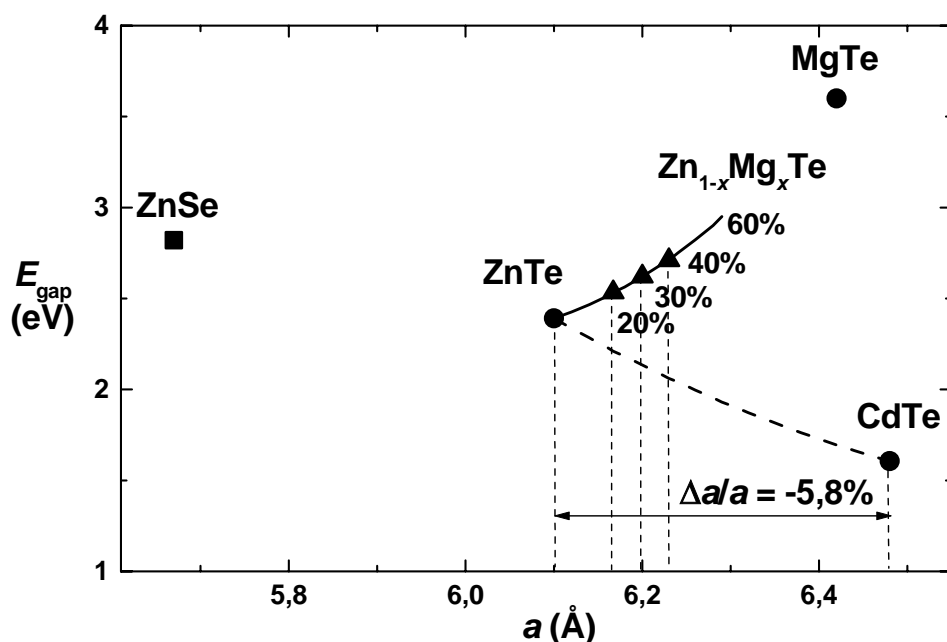


Fig. III.33. Gap en fonction du paramètre de maille des binaires et de leurs alliages. Les triangles marquent les alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ étudiés par la suite (20, 30, 40%).

* l'ouverture de la bande interdite dans les semiconducteurs étant liée au couplage entre leurs atomes, on s'attend à ce qu'elle soit d'autant plus grande qu'ils sont proches i.e. a petit (de même l'effet de la diminution de la température, qui contracte la maille cristalline, est d'augmenter le gap). C'est pourquoi, Cd et Zn ayant des structures atomiques analogues (cf. discussion précédente), le ZnTe ($a \approx 6,1 \text{ \AA}$) a un nettement plus grand gap que CdTe ($a \approx 6,5 \text{ \AA}$) ; ce n'est en revanche plus le cas avec le magnésium.

- **Bande interdite :**

La variation de la bande interdite reportée pour le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, Fig. III.33, a été déduite sur plusieurs échantillons étudiés en optique [Niqu-96] :

$$E_{\text{gap Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}}(x) = 2,391(1-x) + 3,6x - 0,692x(1-x)$$

–en eV et à très basse température–

On voit que le terme quadratique de courbure (*'bowing'*) est assez fort puisqu'il avoisine 0,7 eV (contre plutôt 0,3 eV pour les alliages $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ cf. chapitre I), ce qui fait que le gain absolu en énergie à incorporer du Mg n'est jamais aussi important qu'escompté : pour 20% de Mg dans les barrières par exemple, leur gap passe de 2,391 à 2,522 eV, soit moitié moins que s'il n'y avait pas de *'bowing'* (tel n'est heureusement pas là l'effet que nous recherchions). Notons que ce *'bowing'* est intrinsèque à l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ i.e. au fait qu'il y ait une probabilité x de trouver un atome de magnésium en site cationique et $1-x$ pour qu'il s'agisse d'un atome de zinc (on reconnaît alors dans le produit $x(1-x)$, maximum à $x = 50\%$, un peu de combinatoire). Le fait que ce *'désordre'* d'alliage (*'alloy disorder'*) transparaisse dans l'énergie du gap tient au fait que sa mesure résulte d'une expérience d'optique dans laquelle chaque paire électron-trou n'a eu le temps de sonder qu'un nombre restreint de sites cationiques avant de se recombiner [Mari-80]. D'autres propriétés tel le paramètre de maille, sondé à l'échelle de tout le cristal par les rayons X, suivent une relation linéaire avec la composition (*'loi'* de Végard).

- **Paramètre de maille :**

La variation du paramètre de maille du $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ suit donc la relation :

$$a_{\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}}(x) = 6,1037(1-x) + 6,42x$$

Le désaccord de maille avec CdTe décroît donc à mesure que s'incorpore du magnésium ; or on a vu que c'était un des paramètres clefs pour induire la formation des boîtes ; il ne faut donc pas qu'il diminue trop (d'où notre restriction ultérieure à $x < 40\%$).

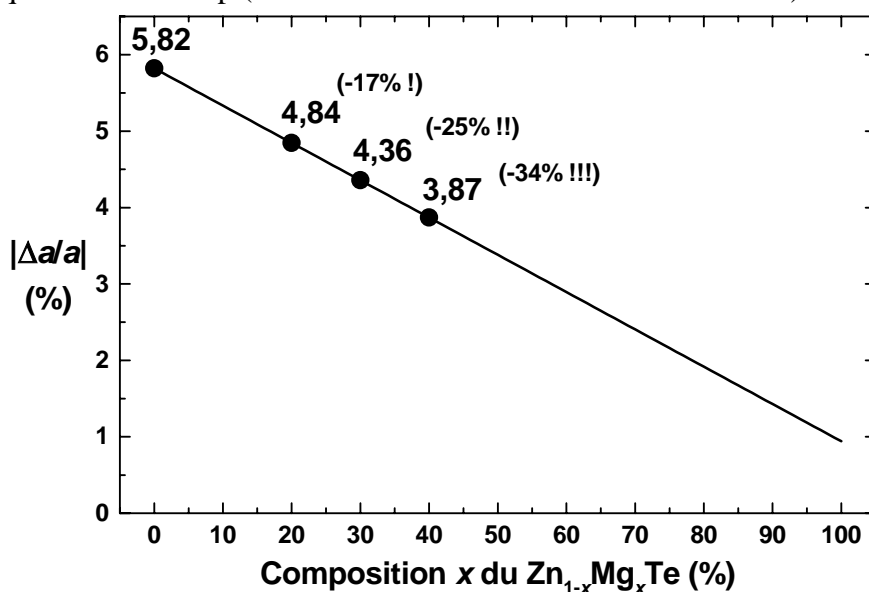


Fig. III.34. Désaccords de maille (en valeur absolue) entre le CdTe et les barrières $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ (déduits de la loi de Végard).

• **Croissance :**

La croissance de l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ se fait encore sous excès de zinc à partir des trois charges ZnTe , Zn et Mg et pour une température de substrat voisine de 360°C . Il est avéré que 90% des atomes incidents de magnésium s'incorporent à la couche tant et si bien que pour faire croître une couche $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ de concentration x , il faut que le ratio des flux (vitesses) des cellules de ZnTe et Mg satisfasse à :

$$x = 0,9 \times \frac{V_{\text{Mg}}}{V_{\text{ZnTe}}}$$

où V_{Mg} et V_{ZnTe} sont les vitesses mesurées grâce aux oscillations RHEED respectivement sous excès de tellure ($\text{Mg} + \text{Te}$) et sous excès de zinc ($\text{ZnTe} + \text{Zn}$, typiquement 3:2).

La vitesse standard de croissance est de $0,4 \text{ MC/s}$ (soit un peu moins de $0,5 \mu\text{m/h}$) et est imposée par le Te (espèce limitante) de la charge de ZnTe (cf. Fig. III.35).

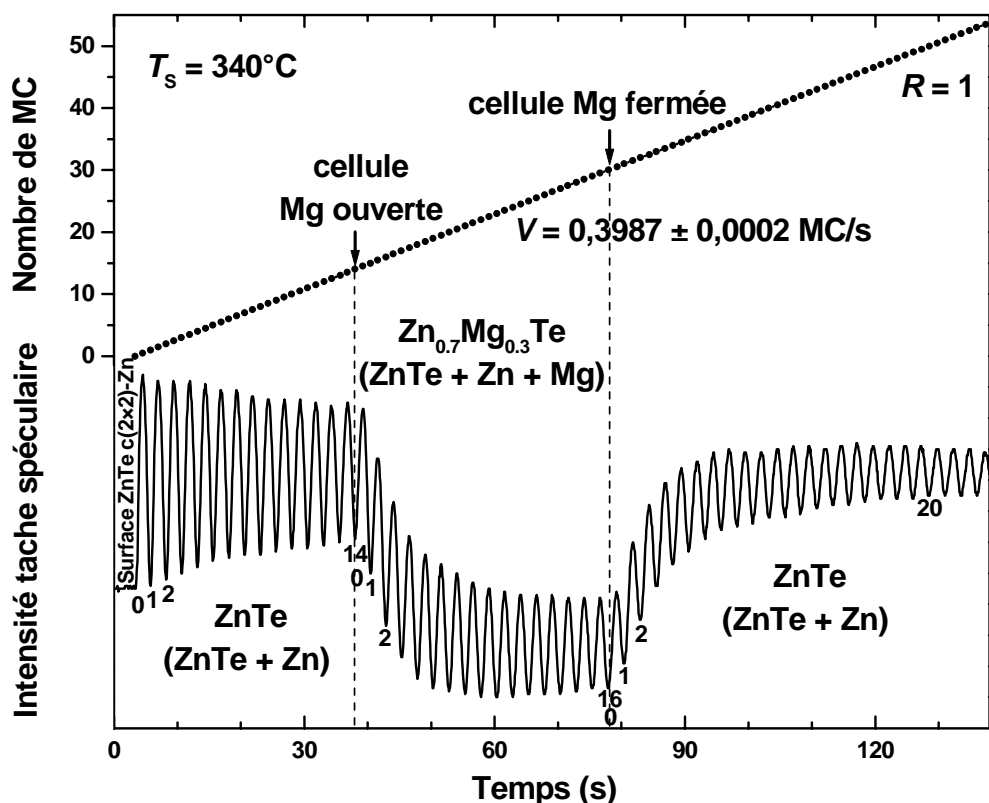


Fig. III.35. Vitesse de croissance du ZnTe (à $0,400 \text{ MC/s}$). Celle du $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}$ est rigoureusement la même ($x = 30\%$, cellule de Mg étalonnée sous excès de Te à $0,133 \text{ MC/s}$), il n'y a donc pas d'effet surfactant du magnésium.

La croissance du $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ se fait sur le tampon lissé sous zinc du substrat ZnTe . Le désaccord entre les deux étant non négligeable ($\Delta a/a = -1,5\%$ pour une composition de 30% en Mg) il faut faire croître au moins $1 \mu\text{m}$ du ternaire pour être sûr qu'il soit quasiment totalement relaxé (relaxation plastique dont on a vu l'asymptoticité).

N.B. pour conserver la planéité de la couche, la croissance est interrompue toutes les demi-heures environ pour procéder à un recuit de lissage (sous Zn à $T_s = 420^\circ\text{C}$).

La composition peut être vérifiée en diffraction des rayons X (cf. annexe diffraction). On retrouve la composition visée (30% en l'occurrence cf. Fig. III.36).

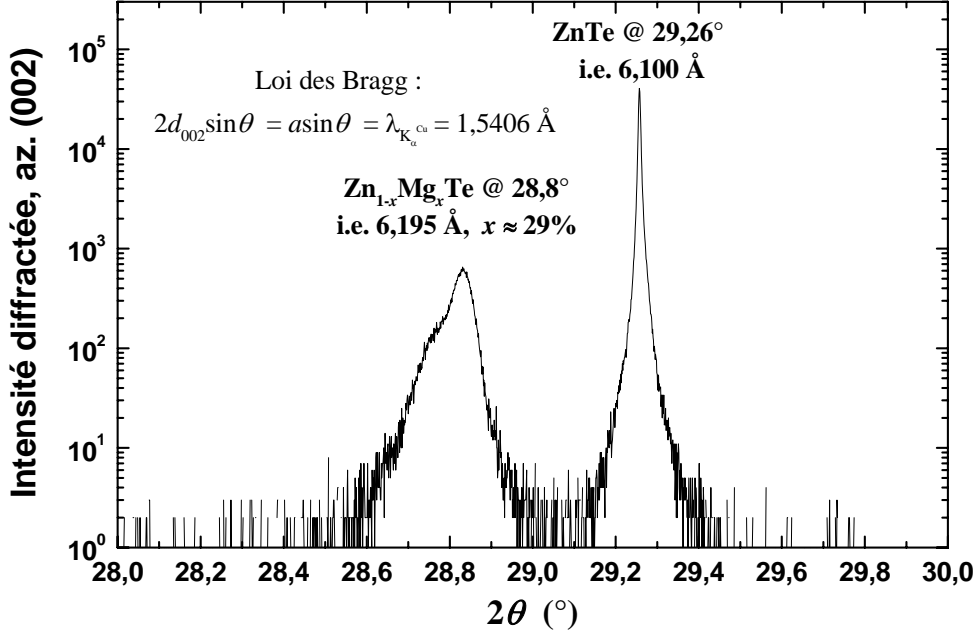


Fig. III.36. Diffraction des rayons X sur un échantillon (M1416) composé de $0,9 \mu\text{m}$ de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ (composition visée : 30%) sur substrat et tampon ZnTe -(001). La composition à laquelle on remonte (29%) est satisfaisante bien qu'on voie à la largeur du pic légèrement dédoublé de l'alliage (2 composantes, l'une à $29,8\%$, l'autre à $27,6\%$) qu'il est relaxé donc de moins bonne qualité structurale que le substrat de ZnTe et sa couche homoépitaxiée.

La croissance du ternaire étant maîtrisée, il est maintenant temps d'étudier la relaxation du CdTe hétéroépitaxié. On s'attend à ce que cette relaxation soit encore une fois plastique ; le désaccord de maille ayant diminué par rapport à celui du CdTe/ZnTe .

III.2.b. Relaxation plastique du $\text{CdTe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$

- Épaisseur critique :

A l'instar de l'étude faite sur la relaxation du CdTe/ZnTe , l'épaisseur critique plastique, h_c^{MD} , peut être estimée via (cf. Chap. II) :

$$h_c^{\text{MD}} = \frac{E_{\text{c-MD}}}{d_0 M (\Delta a/a)^2}$$

où M est le module biaxial de la couche épitaxiée (39,2 GPa pour le CdTe) et dont les autres paramètres sont récapitulés Tableau III.2.

Mg (%)	a (Å)	$\Delta a/a$ (%)	MC_c (Å)	d_0 (Å)	$E_{\text{c-MD}}$ (eV/Å)	h_c^{MD} (MC_c)
0	6,1037	-5,82	3,50	39,4	0,61	5,4
20	6,1670	-4,84	3,46	47,3	0,69	7,3
30	6,1986	-4,36	3,44	52,6	0,73	8,7

Tableau III.2. Paramètres du CdTe sur $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. N.B. Le module de cisaillement à l'interface (qui intervient dans le calcul de $E_{\text{c-MD}}$) est demeuré celui du CdTe/ZnTe (16 GPa).

• **Relaxation du paramètre de maille :**

Si l'on reporte maintenant (Fig. III.37) les données expérimentales obtenues au RHEED sur la relaxation du paramètre de maille pour ces trois compositions, on obtient non seulement des seuils plastiques analogues mais encore un très bon accord avec la relaxation plastique δ (calculée) issue de notre modèle (cf. III.1.b).

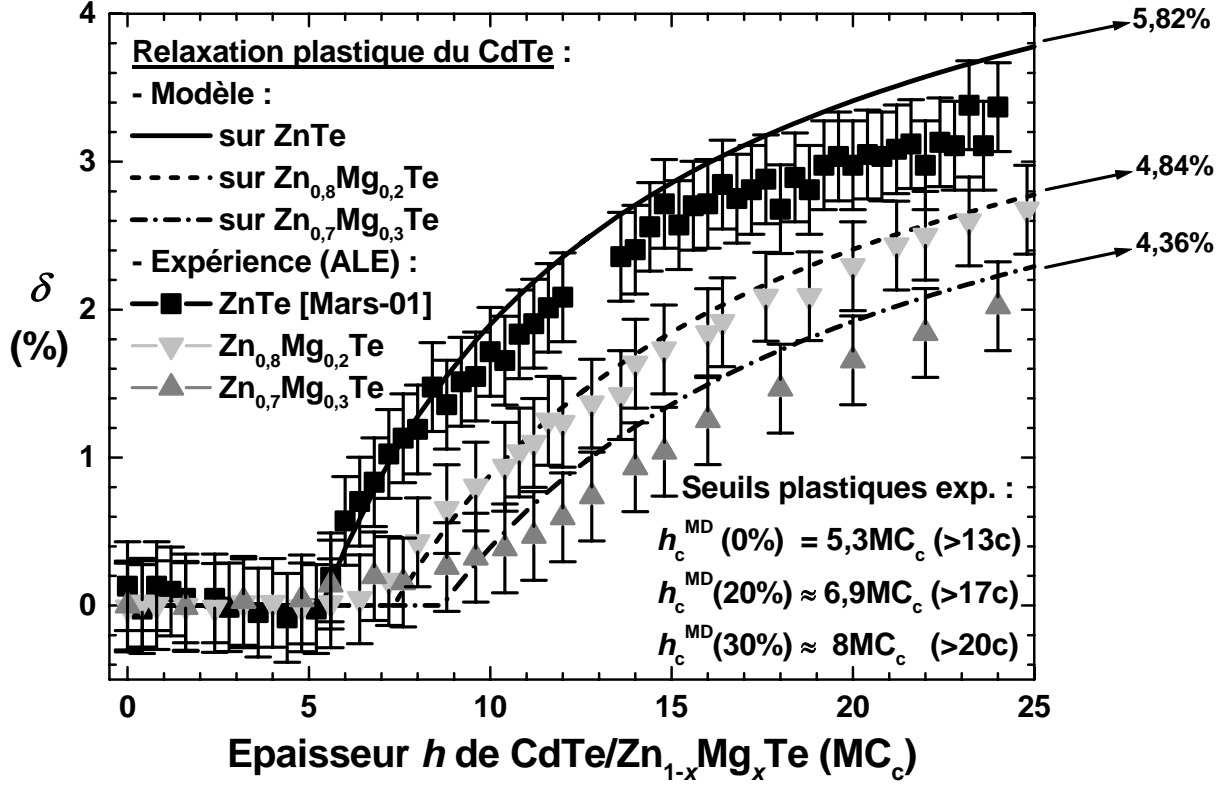


Fig. III.37. Relaxation plastique du CdTe épitaxié par ALE sur $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. Mesures expérimentales (L. Marsal, M1393, M1403) et modèle tendent vers le désaccord de maille entre la couche et le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ (les paramètres de calcul sont ceux du Tableau III.2).

La Fig. III.38 illustre la variation correspondante des composantes du paramètre de maille.

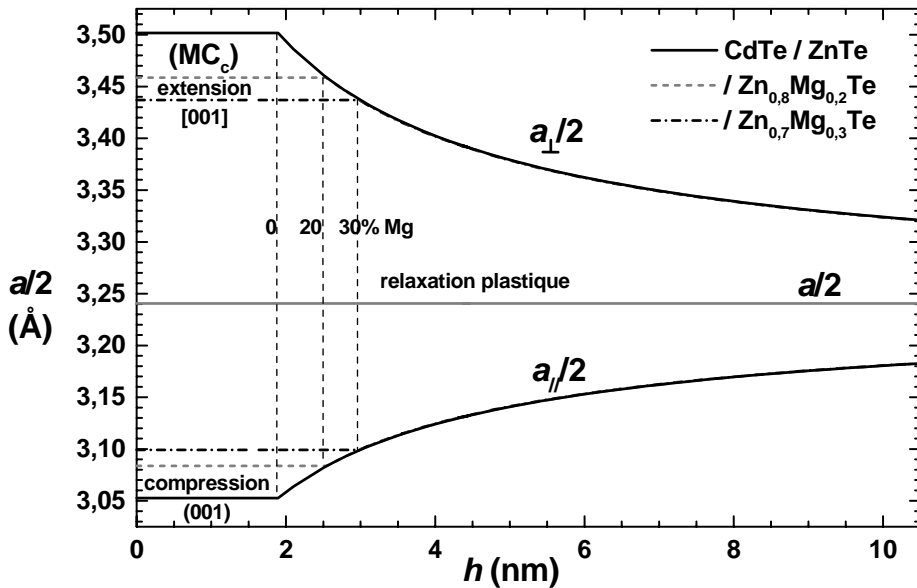


Fig. III.38. Calcul des composantes a_{\parallel} et a_{\perp} lors de la relaxation plastique du CdTe/ZnMgTe.

La relaxation du paramètre de maille, Fig. III.37, permet de remonter à l'épaisseur critique plastique en dessous de laquelle le film hétéroépitaxié demeure contraint ; c'est sous cette épaisseur (cf. Tableau III.3) qu'il faut impérativement rester pour espérer pouvoir induire la formation des boîtes.

Mg (%)	h_c^{MD} (MC)	Cycles max. ALE
0	5,3	13
20	6,9	17
30	≈ 8	≈ 20

Tableau III.3. Épaisseur critique plastique du CdTe sur $Zn_{1-x}Mg_xTe$, le nombre de cycles ALE à ne pas dépasser est reporté à droite.

III.2.c. Relaxation SK induite sous Te amorphe

- Sur ZnMgTe 20% :

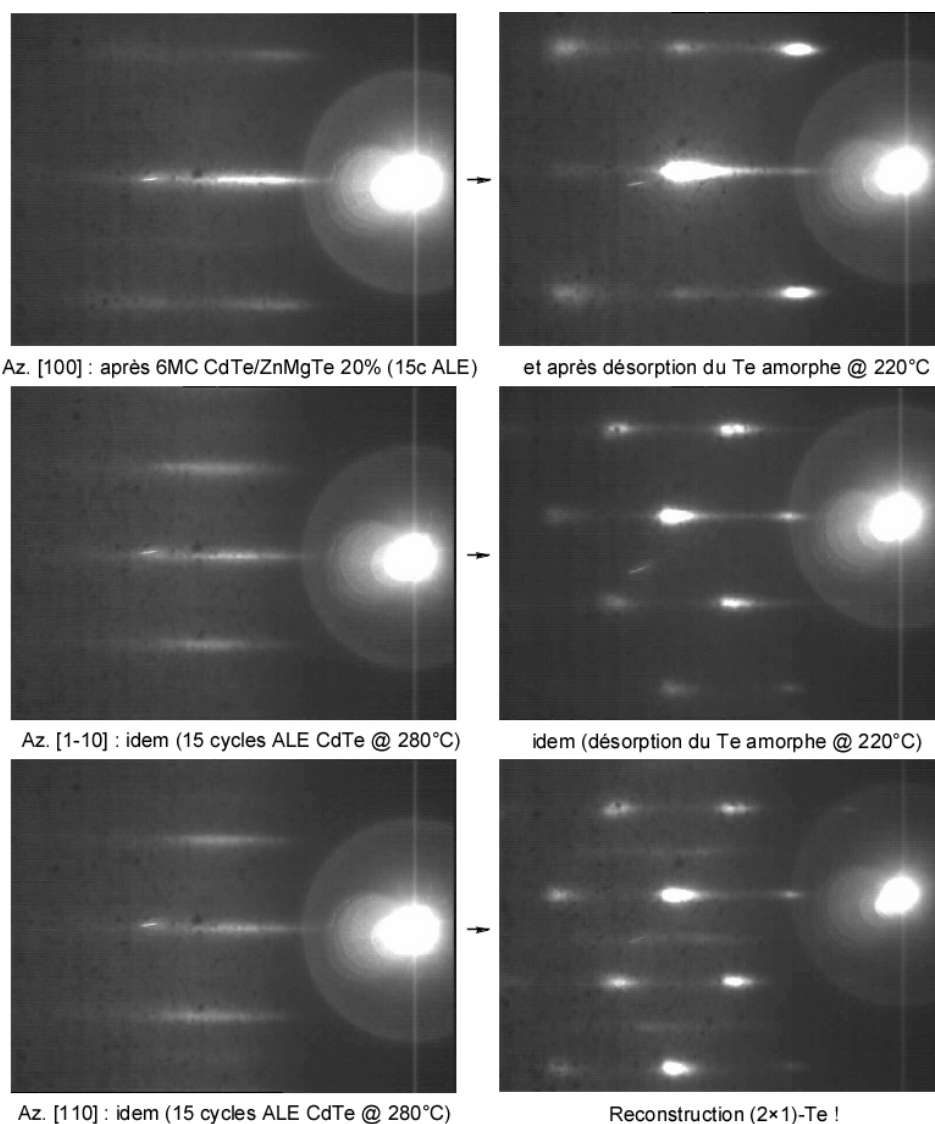


Fig. III.39. Avant (à gauche)/après (à droite) désorption du Te amorphe sous les 3 azimuts (M1506).

Le tellure amorphe a donc encore permis d'induire la transition SK du CdTe sur $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ ($\Delta a/a = -4,8\%$, soit 1% de moins que pour CdTe/ZnTe) à condition toutefois d'être suffisamment proche du seuil h_c^{MD} dont on vient de voir qu'il était vers 17 cycles ALE ; l'épaisseur de CdTe épitaxiée résulte de 15 cycles d'ALE soit 6 MC environ (Fig. III.39).

La Fig. III.39 nous montre, avant/après Te, le diagramme de diffraction RHEED suivant les trois azimuts de la maille blende ; on distingue notamment, sur le [110], la reconstruction (2×1) associée à la surface riche tellure ; ceci montre qu'après désorption du tellure la surface en est encore riche. La surface peut donc se voir comme, d'une part des îlots qui diffractent en transmission (cf. étude AFM qui suit) et comme d'autre part une couche minimale de mouillage reconstruite (2×1) -Te qui, elle, diffracte en réflexion (cf. annexe diffraction).

• Sur ZnMgTe 30% :

La transition SK a encore pu être induite après 18 cycles ALE ($< h_c^{\text{MD}} \approx 20c$) de CdTe sur $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Te}$ avec cette fois-ci un $\Delta a/a$ réduit du quart par rapport à celui des binaires.

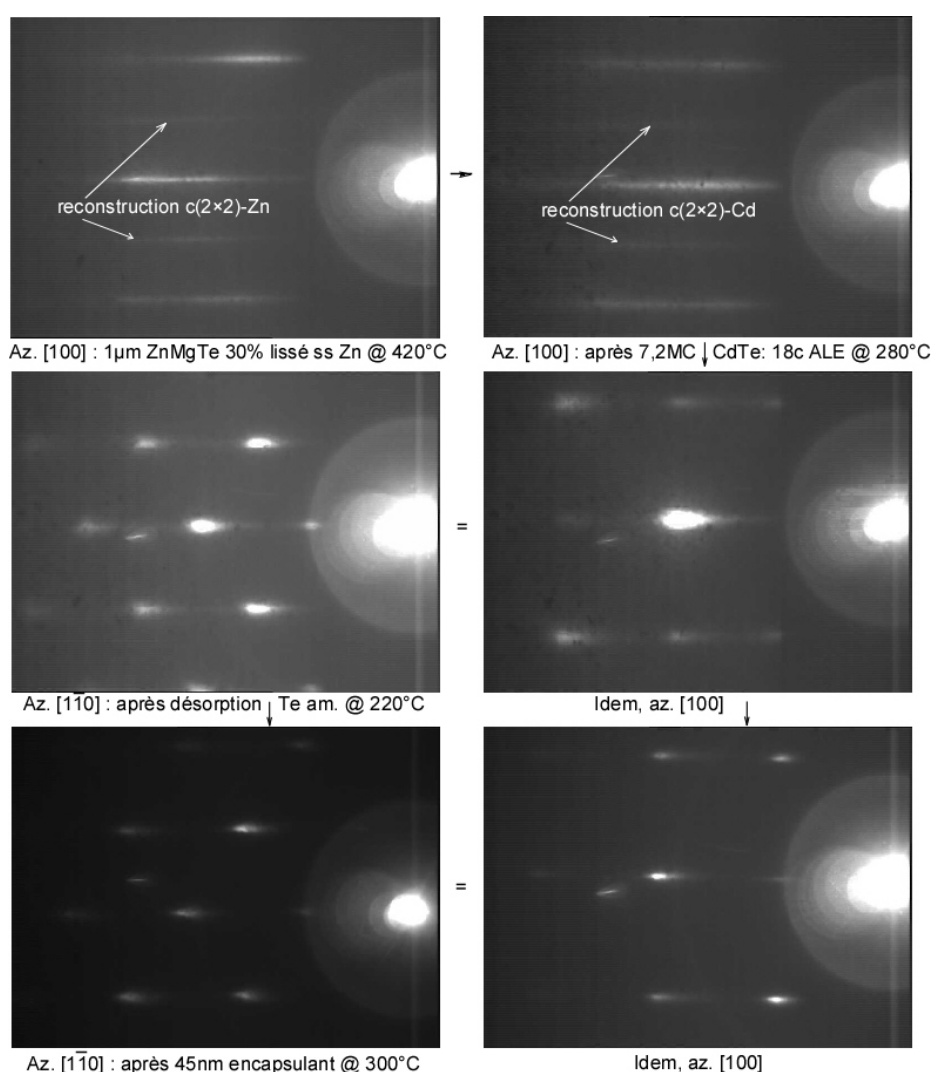


Fig. III.40. Transition SK induite après dépôt puis désorption du Te amorphe (M1495).

La ponctuation du RHEED est, une fois encore, manifeste. On remarquera au passage le RHEED en 'queues de comètes' en fin d'échantillon : les 45 nm de ZnMgTe après les boîtes ('cap layer') ne suffisent pas pour récupérer une surface parfaitement plane.

Nous allons enfin clore cette partie par l'étude AFM détaillée du CdTe/ZnMgTe.

III.2.d. Étude UHV-AFM du CdTe/ZnMgTe

Afin de reproduire avec Mg l'étude AFM comparative précédemment faite pour CdTe/ZnTe (cf. Fig. III.27 : M1317 et M1318), deux échantillons jumeaux 'CdTe/Zn_{0,8}Mg_{0,2}Te' ont été élaborés : M1479 et M1481.

Alors qu'en l'absence de magnésium la transition plastique a lieu au cours du 14^{ème} cycle ALE, nous venons de voir qu'elle est repoussée au 18^{ème} cycle avec 20% de Mg. Le CdTe épitaxié sur Zn_{0,8}Mg_{0,2}Te va donc résulter de respectivement 15 cycles ALE pour M1479 (i.e. $h_c^{SK-Te} < h_{CdTe} \approx 6 \text{ MC} < h_c^{MD}$) et, de nouveau, 6 cycles ALE pour M1481 ($h_{CdTe} \approx 2,4 \text{ MC} < h_c^{SK-Te}$). Ces deux échantillons possèdent une couche tampon Zn_{0,8}Mg_{0,2}Te analogue (toujours sur substrat ZnTe) : épaisse de plus d'un micron.

Les Fig. III.41 et 42 montrent les diagrammes RHEED après désorption du tellure amorphe dans la chambre ultra-vide AFM pour respectivement 6 cycles ALE du CdTe (M1481) et 15 cycles ALE (M1479). Dans les deux cas, le RHEED du CdTe était 2D avant qu'il ne s'éteigne suite au dépôt du tellure amorphe.

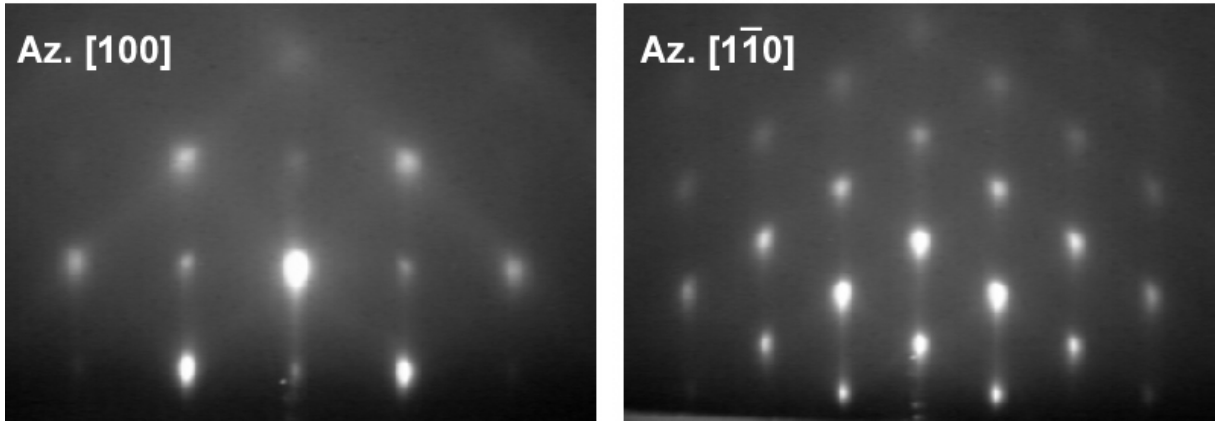


Fig. III.41. RHEED 3D après désorption du Te amorphe sur 6 MC CdTe/Zn_{0,8}Mg_{0,2}Te (M1479).

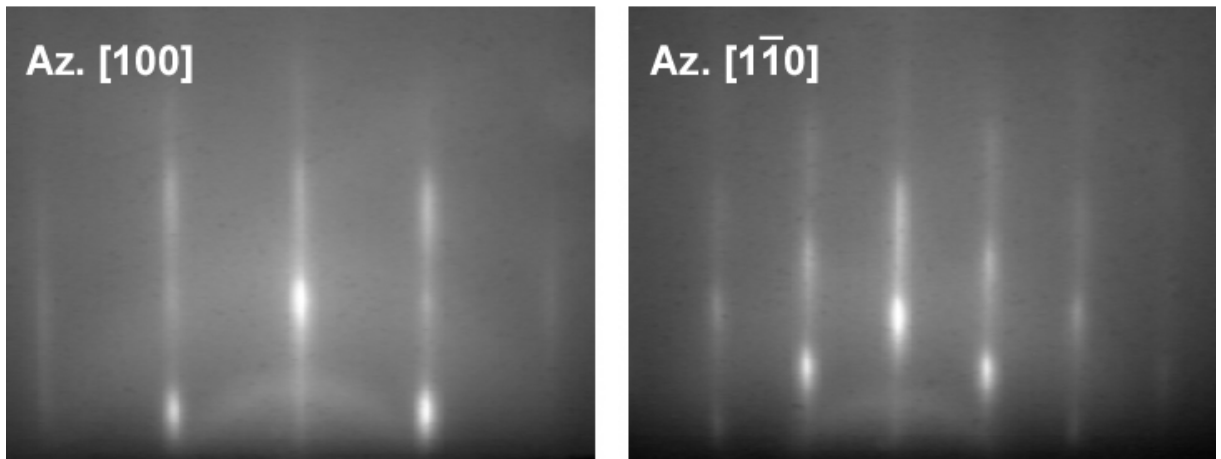


Fig. III.42. RHEED 'quasi-2D' après désorption du Te amorphe sur 2,4 MC CdTe/Zn_{0,8}Mg_{0,2}Te (M1481).

Les surfaces correspondantes, imagées à l'AFM sous ultra-vide, sont représentées respectivement Fig. III.43 et 44 (à la même échelle : 1 suivant z et sur des champs égaux).

- **Morphologie 3D :**

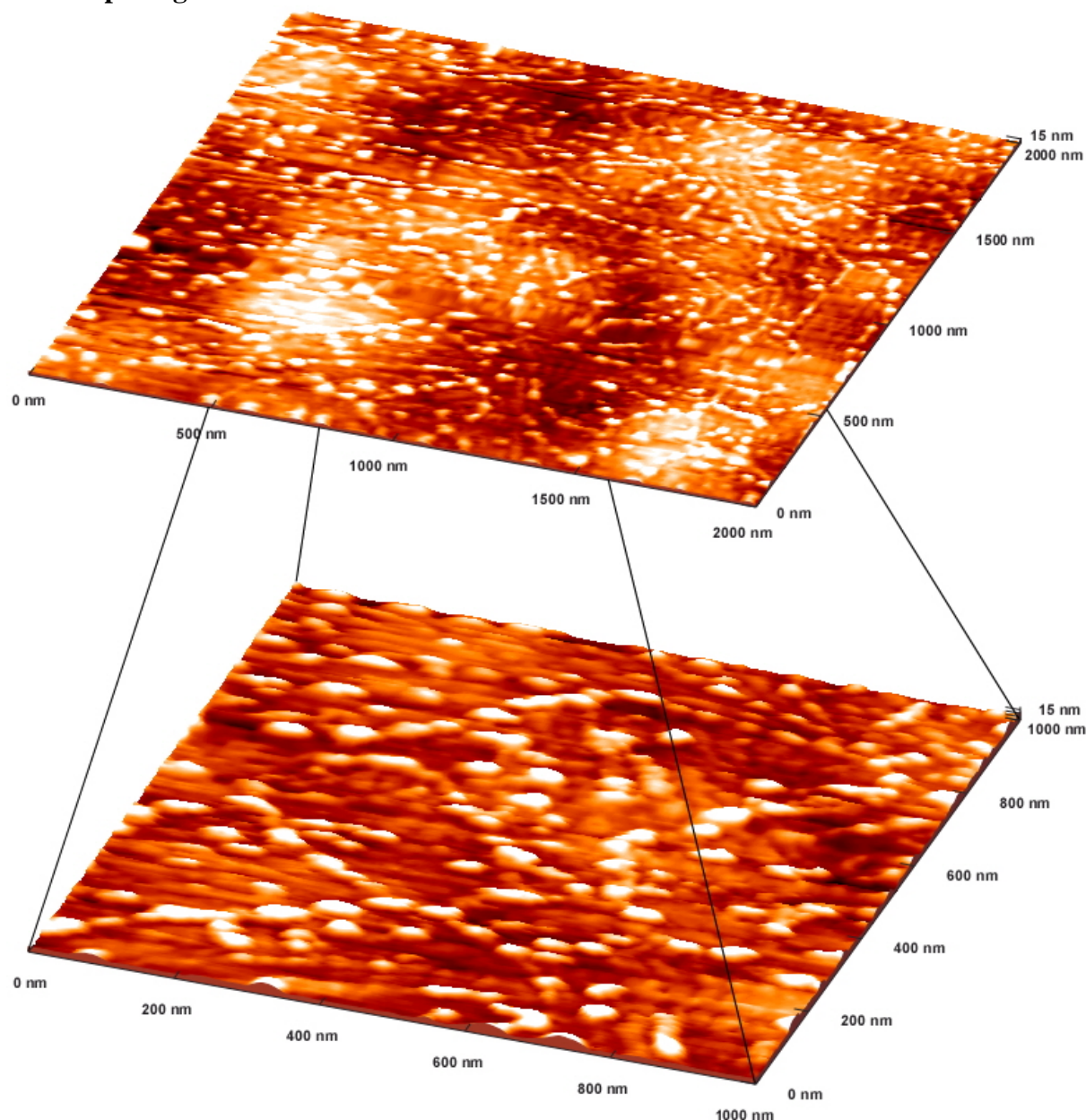


Fig. III.43. Surface résultante de 6 MC de $\text{CdTe}/\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ (15 cycles ALE) après induction de la transition morphologique 2D-3D grâce au tellure amorphe (M1479). Image UHV-AFM à l'échelle 1 suivant z et en 'fausses' couleurs (ce qui fait autant ressortir les îlots que les ondulations provenant du tampon sous jacent).

On dénombre, sur le champ de $4\text{ }\mu\text{m}^2$ pas moins de 850 boîtes environ, soit une densité aux alentours de 2.10^{10} boîtes par cm^2 . Les îlots semblent encore présenter une forme relativement anisotrope et préférentiellement orientée suivant le bord horizontal de l'image (donc de clivage de l'échantillon). Le champ supérieur va faire l'objet d'un dépouillement exhaustif pour vérifier cette impression.

Il faut noter que les substrats sont orientés (001) avec une (im)précision θ de coupe ('miscut') de $\pm 0,5^\circ$ i.e. $\pm \pi/360$ radians ; la longueur l maximale des terrasses monomoléculaires qui en résulte est donc : $l \approx \text{MC}/\theta \approx 35\text{ nm}$! c'est-à-dire que tous les 35 nm il y a un bord de marche donc un site propice à la localisation d'un îlot...

- Morphologie 2D :

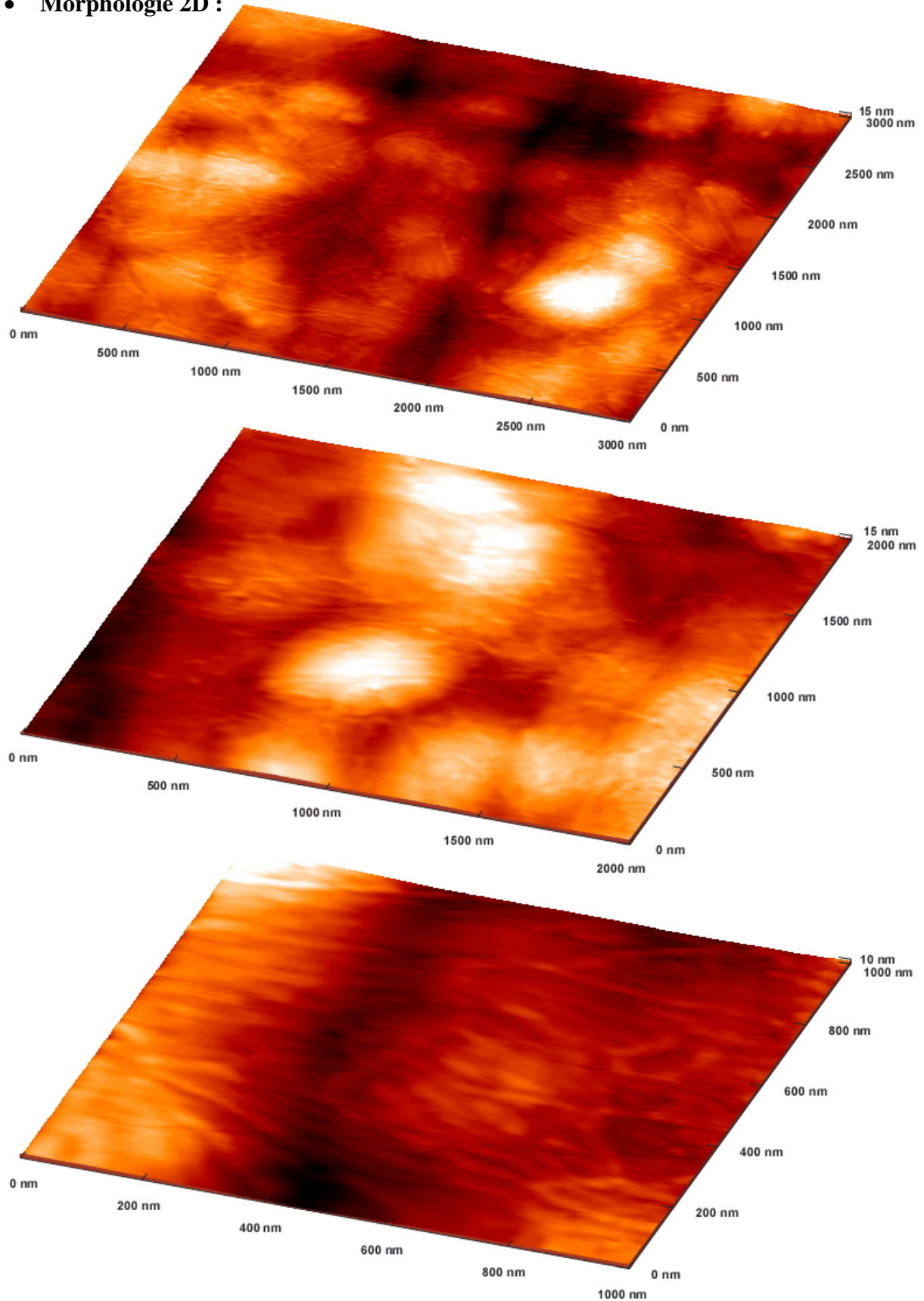


Fig. III.44. Surface résultante de 2,4 MC de CdTe/Zn_{0.8}Mg_{0.2}Te (6 cycles ALE) après désorption du tellure amorphe (M1481). Image à l'échelle 1 suivant z et en 'fausses' couleurs (ce qui ne fait cette fois-ci ressortir que les ondulations provenant du tampon sous jacent).

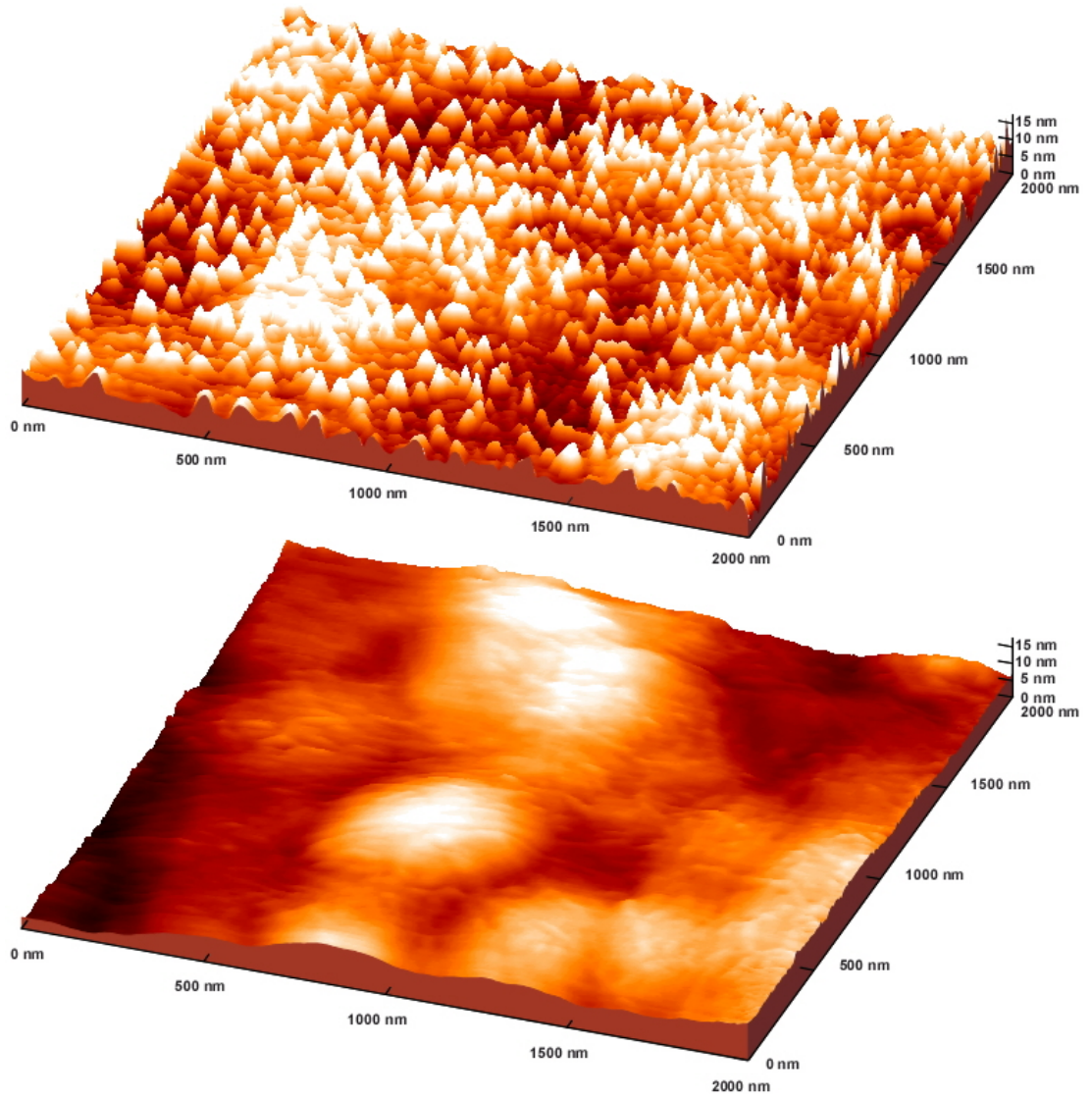


Fig. III.45. Les deux précédents champs de $4\mu\text{m}^2$, dilatés cette fois-ci d'un facteur 10 suivant z –surfaces directement comparables à celles la Fig. III.27 (même champ de $2\times 2\mu\text{m}$)–.

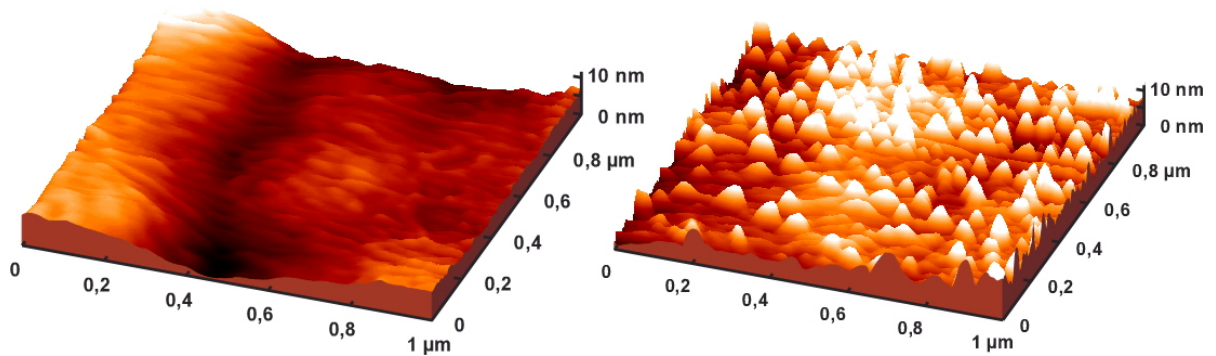


Fig. III.46. Idem sur un champ de $1\mu\text{m}^2$, toujours dilaté d'un facteur 10 suivant z .

Les Fig. III.45 et 46 sont le pendant, sur $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$, des résultats sur ZnTe (Fig. III.27). Elles confirment qu'il faille dépasser l'épaisseur nominale $h_c^{\text{SK-Te}}$ (sans toutefois dépasser la plastique h_c^{MD}) pour pouvoir former des boîtes CdTe après Te amorphe.

• **Étude statistique :**

La même étude que les deux précédentes a été faite pour l'échantillon M1479 (CdTe/Zn_{0,8}Mg_{0,2}Te) sur un champ de 2×2 μm.

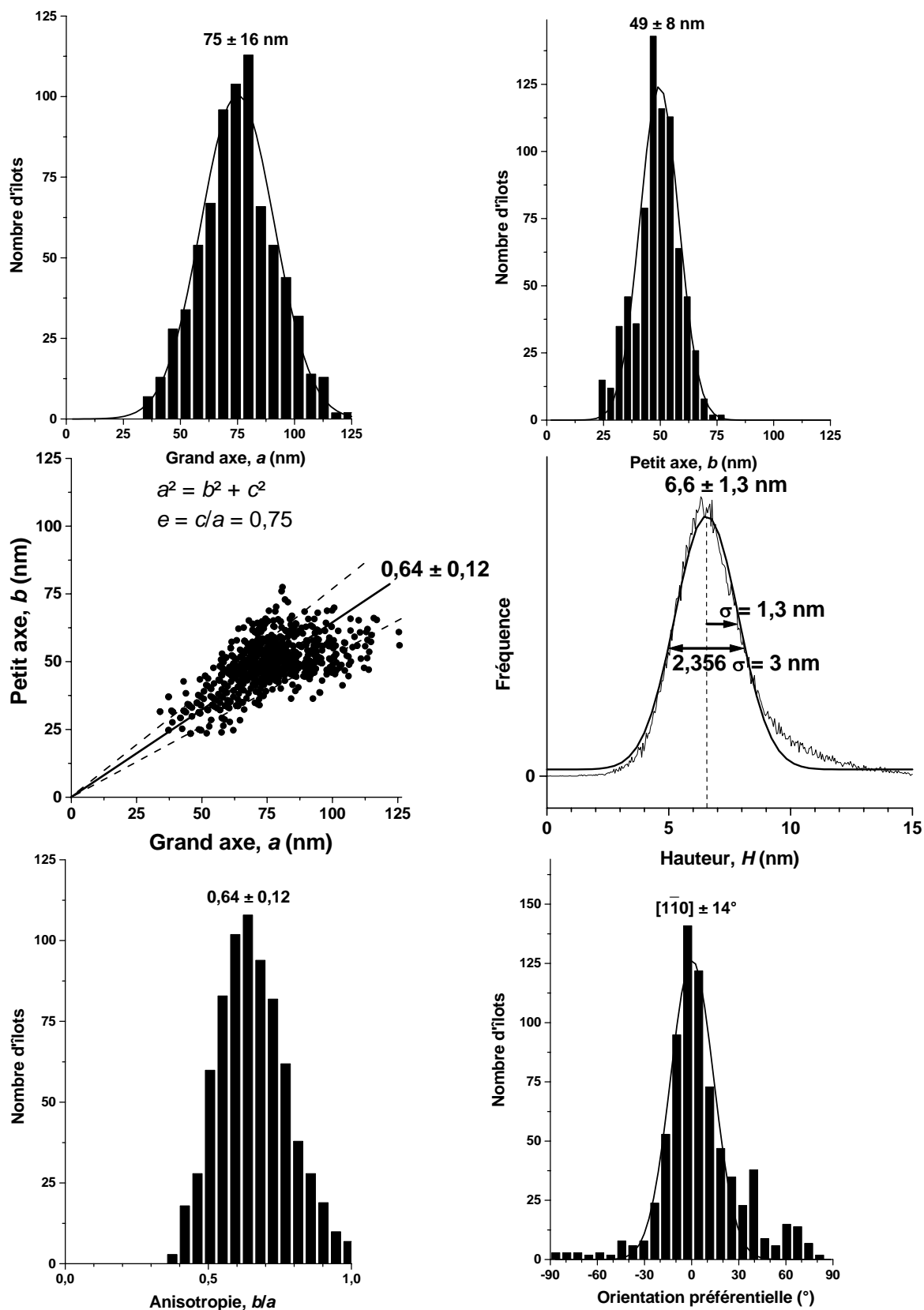


Fig. III.47. Histogrammes des boîtes issues des 6 MC CdTe(ALE)/Zn_{0,8}Mg_{0,2}Te (M1479).

La totalité des résultats sur les boîtes sont récapitulés dans ce dernier tableau :

<i>Échantillons</i>	M1482 4,2 MC (MBE-Cd) CdTe/ZnTe	M1318 5,2 MC ; 13 cycles ALE CdTe/ZnTe	M1479 6MC ; 15cycl. ALE CdTe/Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te
Champ, S (μm^2)	2×2	2×1,547	2×2
Nombre d'îlots, n	≈1500	≈710 (918 sur 4 μm^2)	≈840
Densité, D (/cm ²)	3,75×10 ¹⁰	2,3×10 ¹⁰	2,1×10 ¹⁰
Dist. inter-îlots $\sqrt{S/n}$ (nm)	52	66	69
Grand axe, a (nm)	51 ± 14	73,5 ± 15	75 ± 16
Dispersion, σ/a (%)	± 27	± 20	± 21
Petit axe, b (nm)	32 ± 7	44 ± 7	49 ± 8
Dispersion, σ/b (%)	± 22	± 16	± 16
Aire, $A = \pi ab/4$ (nm ²)	1267 ± 532	2507 ± 715	2864 ± 996
Dispersion, σ/A (%)	± 42	± 29	± 35
Anisotropie, b/a	0,61 ± 0,13	0,60 ± 0,14	0,64 ± 0,12
Ellipticité, $e = \sqrt{(a^2-b^2)}/a$	≈0,79	≈0,80	≈0,75
Orientation préfèrent. (°)	[1 -1 0] ± 14	[1 -1 0] ± 10	[1 -1 0] ± 14
Hauteur, H (nm)	5 ± 1,2	6 ± 1,4	6,6 ± 1,3
Dispersion, σ/H (%)	± 24	± 23	± 20
Diamètre, $d = \sqrt{ab}$ (nm)	40 ± 9	57 ± 9	61 ± 10
Dispersion, σ/d (%)	± 23	± 16	± 16
Facteur de forme, $I = H/d$	0,125 (1/8)	0,105 (≈1/10)	0,108 (≈1/9)
Volume îlot (nm ³)	≈2'800 (≈82'000 at.)	≈6'700 (≈200'000 at.)	≈8'300 (≈244'000a)
Volume îlots / Vol. déposé	≈72%	≈85%	≈84%
Couche de mouillage, MC	≈1,2	≈0,8	≈1

Tableau III.4. Statistiques sur les populations des boîtes CdTe induites après Te amorphe.

Nos boîtes SK-induites de CdTe/Zn(Mg)Te présentent les caractéristiques suivantes :

- une distribution monomode et gaussienne en taille,
- des boîtes relativement grosses : une cinquantaine de nm de diamètre pour 5 nm environ de hauteur, soit un facteur de forme de 1:10,
- des îlots 'SK' dans la mesure où il subsiste en moyenne une monocouche moléculaire mouillant la couche tampon,
- une nette anisotropie (le rapport grand axe sur petit axe avoisine le nombre d'or),
- une très nette orientation préférentielle dans la direction [1 -1 0] !
- enfin, une densité entre 2 et 4.10¹⁰ par cm² et qui décroît légèrement avec l'augmentation de la quantité nominale déposée, cf. Fig. III.48.
Cette évolution originale de la densité des boîtes en fonction de la quantité de matière déposée semble inhérente à notre mode de croissance 'déclenchée' des boîtes i.e. induites *a posteriori* grâce au tellure amorphe.

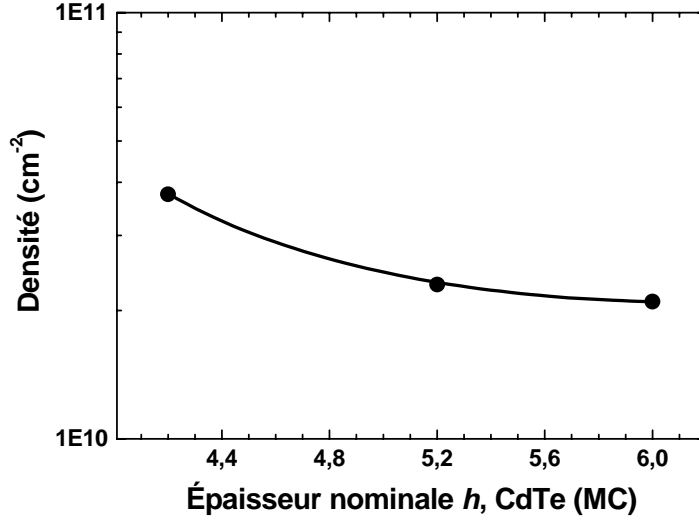


Fig. III.48. Densité des boîtes SK induites après croissance en fonction de l'épaisseur nominale déposée. Cette décroissance est à opposer à la croissance usuellement obtenue pour les boîtes induites par transition SK classique i.e. pendant la croissance cf. Fig. III.29.

Le tellure amorphe a donc permis d'induire la transition SK sur des systèmes CdTe/ZnMgTe (20, 30%) au désaccord de maille moins élevé que CdTe/ZnTe. Il n'a pas été expérimenté sur CdTe/Zn_{0,6}Mg_{0,4}Te mais si l'on se place à l'épaisseur ad hoc de CdTe i.e. juste en dessous de h_c^{MD} –dont la détermination est une étude en soit– cela pourrait bien encore induire la transition 2D-3D (quoiqu'il doive aussi y avoir un seuil en $\Delta a/a$).

Un dernier point avant d'aborder la discussion générale relative au mode SK-induit : les boîtes étudiées à l'AFM sont, par la force (atomique) des choses, non recouvertes. Elles peuvent donc quelque peu différer des boîtes encapsulées (notamment en taille surtout si, comme c'est le cas dans notre système, Cd et Zn (Mg) ont des 'atomes crochus') or ce sont ces dernières qui confinent les excitons. La Fig. III.49 nous montre la luminescence de trois d'entre elles ; le dédoublement de chaque raie d'émission et la séquence en énergie des polarisations $\{\pi_x ; \pi_y\}$ suivant les axes $\langle 110 \rangle$ montre la conservation, après encapsulation, de l'orientation préférentielle suivant l'axe $[1 -1 0]$ (l'encart montre un champ de M1479).

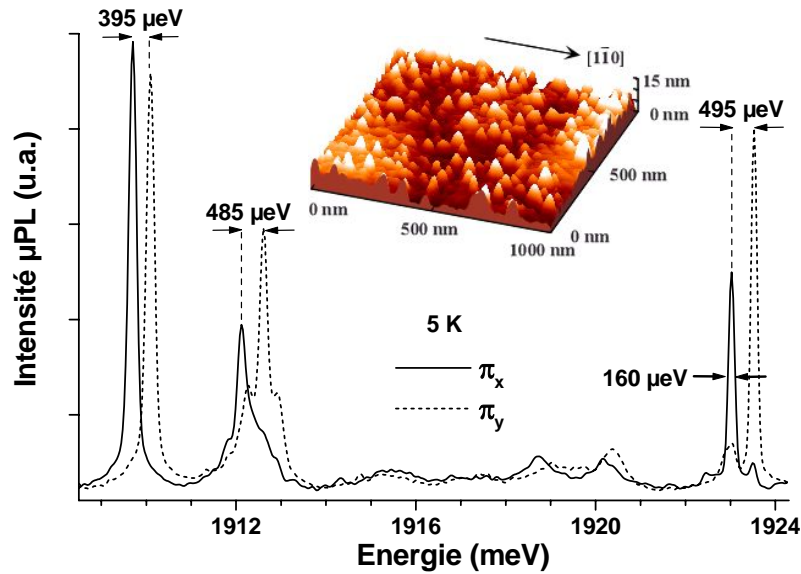


Fig. III.49. Boîtes quantiques CdTe/Zn_{0,8}Mg_{0,2}Te encapsulées après Te amorphe (M1408) : μ PL polarisée linéairement suivant les axes $\langle 110 \rangle$ (courtoisie de S. Moehl).

III.3. Discussion et généralisation

Notre méthode d'induction de la transition SK d'une surface hautement contrainte présente l'originalité, contrairement à la transition SK classique, de s'opérer *après* croissance i.e. à *épaisseur h fixée*. Suivant donc qu'une couche contrainte (juste sous son seuil plastique h_c^{MD}) ait été exposée ou non au tellure amorphe, il y aura induction ou non de boîtes i.e. formation de boîtes ou d'un puits quantique (après encapsulation). Nous avons pour cela fait croître, toujours par ALE ($T_S = 280^\circ\text{C}$), deux puits CdTe de même épaisseur : 6 MC (15 cycles) sur tampon $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ ($h_c^{MD} \approx 6,8$ MC : 17 cycles). Alors que le premier a été encapsulé directement ($T_S = 300^\circ\text{C}$), le second a été recouvert de tellure amorphe, désorbé ensuite, avant d'être à son tour encapsulé. Ces deux plans de CdTe ont été épitaxiés sur le même échantillon (M1506) pour pouvoir être comparés en microscopie électronique (nous en avons aussi profité pour insérer un plan préalable de seulement 6 cycles ALE). La section suivante nous présente leur étude.

III.3.a. Étude TEM-RHEED

La Fig III.49 montre l'image TEM obtenue au laboratoire par J.-L. Rouvière sur l'échantillon qui vient d'être décrit.

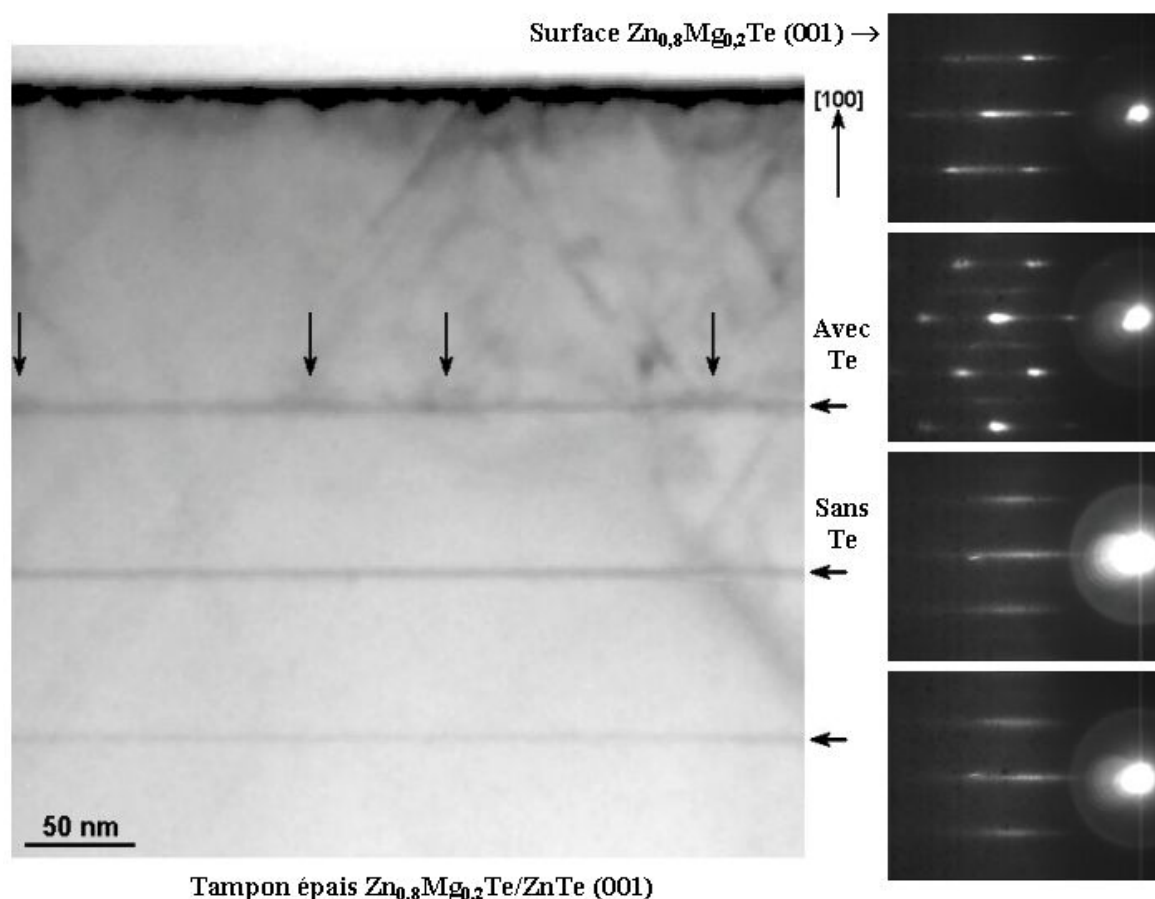


Fig III.49. Image TEM et diagrammes RHEED de M1506 : 3 plans de CdTe/ $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ issus de respectivement 2×15 cycles ALE, avec et sans Te amorphe (en haut), et de 6 cycles (en bas). Le contraste de l'image résulte des champs de déformation ; on voit que si les deux premiers puits sont cohérents, le troisième présente des 'bulbes' (pointés par les flèches) qui correspondent au champ de déformation induit par les boîtes formées après Te (cf. RHEED et étude AFM qui précède, Fig. III.39 notamment).

Nous sommes ainsi parvenus, pour la même quantité de matière, à avoir soit un puits, soit des boîtes ce qui diffère diamétralement du mode de croissance SK standard où la transition puits/boîtes a lieu au franchissement de l'épaisseur critique élastique h_c^{SK} .

Une étude TEM plus poussée a enfin pu être faite sur le puits fin issu de 6 cycles ALE. Il est notamment possible de remonter (Fig. III.50) au profil de composition en cadmium (grâce à l'hypothèse qui peut être faite de contrainte totale du puits) ; le profil intégré correspond à une quantité totale déposée autour de 2,4 MC (6 cycles ALE à $\approx 0,4$ MC/cycle), ce qui confirme les résultats obtenus par ailleurs.

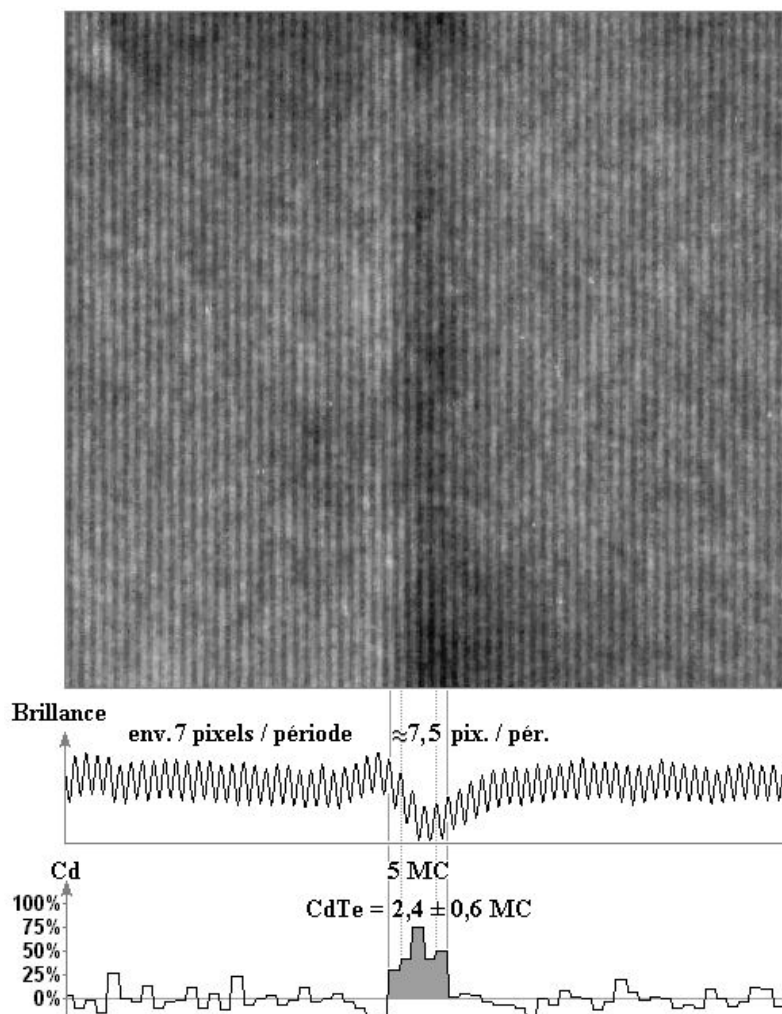


Fig. III.50. Analyse de l'image HRTEM (désorientée de $7\sim 10^\circ$ par rapport à l'axe $\langle 110 \rangle$; une période vaut donc une monocouche moléculaire). On voit cependant que les 2,4 MC nominales déposées s'étendent sur 5 MC (ce qui montre les limites de notre vision idéalisée d'interfaces abruptes séparant des binaires non interdiffusés et pourrait même remettre en cause notre modèle si son principal mérite n'était justement pas la simplicité*).

* Bachelard ne disait-il pas que "le simple est toujours le simplifié" et Valéry n'allait-il pas jusqu'à dire que "tout ce qui est simple est faux"...

Attachons-nous maintenant, pour clore ce chapitre sur la croissance, aux conditions nécessaires à la survenue de la transition SK et si elle n'est pas spontanée à celles de son induction.

III.3.b. Les Transitions SK

- **Transition SK 'spontanée' (pléonasme)**

La transition SK a classiquement lieu, comme dans le cas d'école d'InAs/GaAs, *durant* la croissance ; lorsque l'épaisseur nominale h déposée dépasse l'épaisseur critique élastique h_c^{SK} , à condition expresse toutefois que ce seuil soit *inférieur* à celui h_c^{MD} de la transition plastique (condition $\eta = h_c^{MD}/h_c^{SK} > 1$), sinon c'est elle qui survient la première. Rappelons à ce propos l'expression formelle de η à laquelle nous étions arrivés chapitre II :

$$\eta = \frac{\alpha E_{c-MD} |\Delta a/a|}{b_{eff} \Delta \gamma}$$

Avec, dans le cas d'InAs/GaAs :

- en *Volume* : $|\Delta a/a|$ important (presque 7%),
 - à l'*Interface* : E_{c-MD} élevée (presque 1 eV/Å cf. Chap. II),
 - et en *Surface* : $\Delta \gamma$ sous arsenic (élément-V) modéré (vers 5 meV/Å²),
- soit les trois conditions : *V*(olume), *I*(nterface) et *S*(urface) '*VIS*' réunies ; c'est-à-dire tout pour satisfaire $\eta > 1$.

Il est ensuite des systèmes tel SiGe/Si (IV) ou GaN/AlN (III-V) dont le $\Delta a/a$ est nettement moindre qu'auparavant (respectivement moins de 4% et $\approx 2\%$) condition '*V*' compromise) mais qui, en contrepartie, présentent un coût E_{c-MD} plus important (condition '*I*' satisfaite) ; l'un compensant l'autre et pour peu que les conditions de croissance s'y prêtent (sous excès d'azote, élément-V, pour GaN par exemple), la transition SK aura quand même lieu ($\eta > 1$) avec donc deux des trois conditions réunies : '*I* & *S*'.

- **Transition SK 'frustrée' (euphémisme)**

A l'inverse, il est des systèmes comme les II-VI CdSe/ZnSe et CdTe/ZnTe quasiment autant désaccordés qu'InAs/GaAs (condition '*V*' remplie donc) mais pour lesquels le coût E_{c-MD} est faible (presque moitié moindre que pour InAs/GaAs, soit la condition '*I*' compromise) ; pour peu alors que les conditions de croissance fassent que la surface 2D soit stable (sous excès de Cd, élément-II par exemple tel que $\gamma^{(2 \times 2)-Cd}$ soit petit donc $\Delta \gamma$ grand), alors la transition plastique aura lieu avant l'élastique ($\eta < 1$) qui est donc 'frustrée'. Une seule des trois conditions, '*V*', est cette fois-ci remplie, ce qui est insuffisant.

- **Transition SK 'induite' (oxymore)**

Pour les systèmes tels que les précédents : CdTe/ZnTe et CdSe/ZnSe, on est contraint de ne pas dépasser h_c^{MD} (sous peine de dilapider irréversiblement l'énergie accumulée en formant des défauts) mais de s'en approcher le plus possible pour qu'il y ait un maximum d'énergie élastique accumulée. L'induction de la transition SK peut alors se faire si l'on parvient à diminuer *suffisamment* le coût $\Delta \gamma$ à développer des facettes (sous excès de l'élément VI notamment : Te, puisque $\gamma^{(2 \times 1)-Te}$ est grand donc $\Delta \gamma$ petit). La transition SK

pourra être induite si le nouveau seuil élastique h_c^{SK-Te} est inférieur à h_c^{MD} (i.e. $\eta^{Te} > 1$) et si l'épaisseur nominale h est comprise entre les deux (cf. étude AFM-RHEED) :

$$h_c^{SK-Te} < h < h_c^{MD} (< h_c^{SK-Cd}).$$

L'induction de la transition SK revient à rendre la condition 'S' favorable, soit dorénavant deux conditions satisfaites : 'V & S'.

Les résultats tout récents de I.-C. Robin *et al.* confirment, au laboratoire, l'effet tout à fait analogue de la désorption d'une fine couche de Se amorphe déposée sur un film de CdSe/ZnSe-(001) n'excédant pas ≈ 4 MC (cf. Fig. III.51) ; la même ponctuation spectaculaire du diagramme RHEED a été observée et peut être interprétée en termes identiques aux tellurures : l'énergie d'une surface (001) riche Se est plus grande (car elle est ionique) et donc le coût $\Delta\gamma$ pour former des boîtes est plus faible ce qui induit la transition SK.

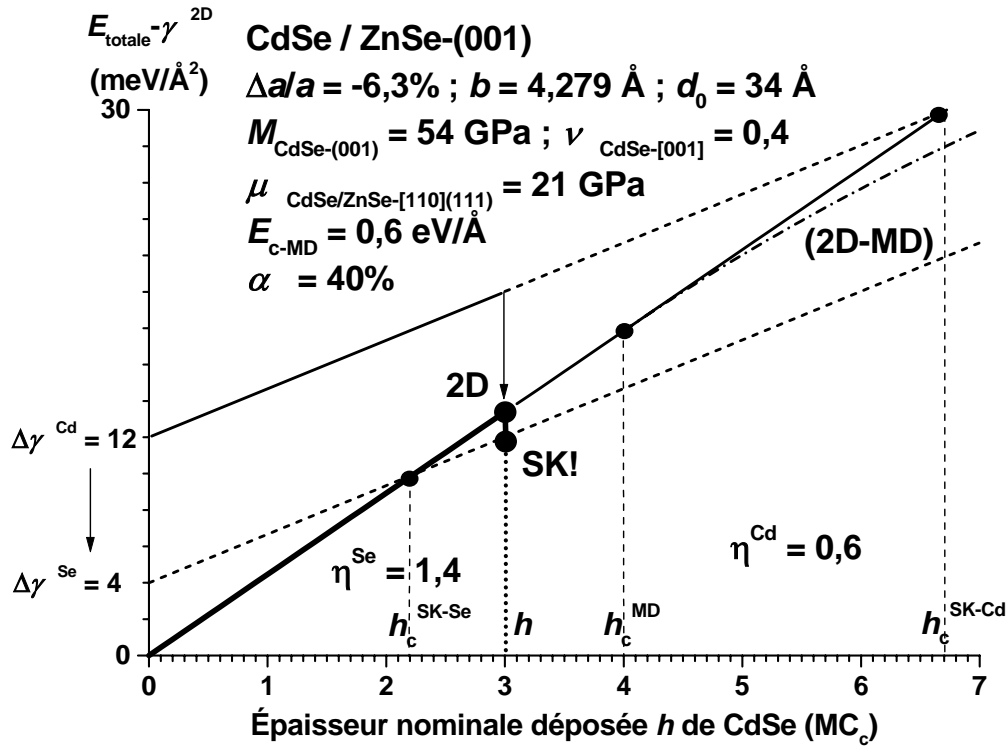


Fig. III.51. Induction de la transition SK du CdSe via Se amorphe (cf. Te amorphe) ; la croissance est stoppée un peu avant relaxation plastique et la surface 2D-cohérente est recouverte de Se amorphe ; à la désorption de celui-ci le RHEED réapparaît... 3D !

• Transition SK 'inhibée'

De même que la transition SK vient d'être 'induite', elle peut tout autant être 'inhibée' (quel luxe !) sur, évidemment, les systèmes qui transitent SK 'spontanément' tel GaN/AlN dont on a vu que les conditions 'I' et 'S' étaient réunies. Il s'agit alors de suspendre la condition 'S' (opération contraire de la précédente) en *maintenant* la surface dans des conditions de croissance telles (riche Ga par exemple ; la bicouche de gallium stabilisant le front de croissance [Nort-00]) qu'elle demeure 2D au delà du seuil SK précédent, h_c^{SK-As} en l'occurrence. Tant alors que h ne dépasse pas h_c^{MD} il est toujours possible, à l'arrêt de la

condition inhibitrice (bicouche de Ga ici) de retrouver la transition SK... ‘*chassez le naturel, il revient au galop*’ ; c’est ce qui a expérimentalement été observé au laboratoire par C. Adelmann *et al.* [Adel-02] et dont nous proposons le mécanisme Fig. III.52. Les calculs *ab initio* récents de Neugebauer confirment l’abaissement du coût $\Delta\gamma$ quand on passe des conditions riches gallium (bicouche) à riches azote.

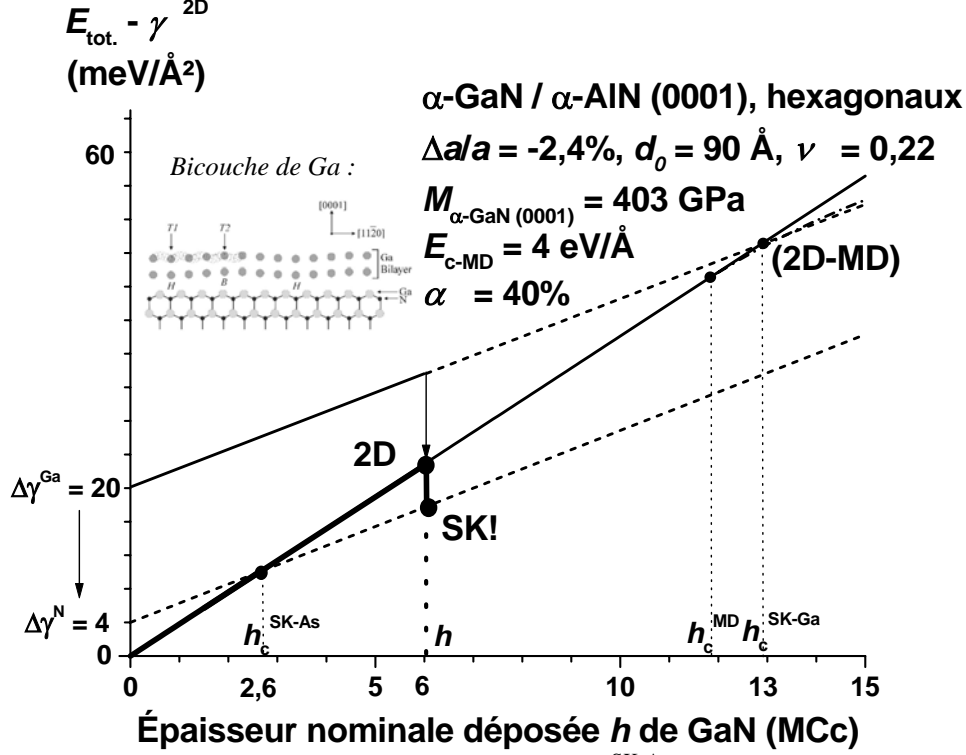


Fig. III.52. Induction de la transition SK du GaN/AlN ($h_c^{\text{SK-As}}$ d’ordinaire vers 3 MC), inhibée jusqu’alors grâce à un excès de gallium (bicouche de Ga cf. encart [Nort-00]) ; à l’arrêt de cet excès la transition SK reprend alors ses droits.

Le tableau III.5 résume la discussion :

	V(olume)	I(nterface)	S(urface)	SK
InAs/GaAs	OK	OK	OK As (V) In (III)	Spontané + Inhibé [Tour-93]
Ge/Si	-	OK	OK Ge (IV) As (surfactant)	Spontané + Inhibé
GaN/AlN	-	OK	OK N (V) Ga (III)	Spontané + Inhibé –
CdTe/ZnTe	OK	-	OK Te (VI) Cd (II)	Induit + Frustré –
CdSe/ZnSe	OK	-	OK Se (VI) Cd (II)	Induit + Frustré –

Tableau III.5. Transitions SK ; on remarquera que c’est systématiquement sous excès de l’anion V (N, As) ou VI (Te, Se) que la transition SK est favorisée : ‘**SK anion rule**’.

Références bibliographiques du chapitre III

- [Adel-02] C. Adelmann, «*Growth and strain relaxation mechanisms of group III nitride heterostructures*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (22 avril 2002).
- [Adel-02A] C. Adelmann, N. Gogneau, E. Sarigiannidou, J.-L. Rouvière, B. Daudin, «*GaN islanding by spontaneous rearrangement of a strained two-dimensional layer on (0001) AlN*», Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3064-3066.
- [Beso-01] L. Besombes, «*Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (9 octobre 2001) 87-91 (anisotropie), 12 (coeff. déformation), 53-54 (échappement trous).
- [Chan-00] J.H. Chang, M.W. Cho, H.M. Wang, H. Wenisch, T. Hanada, T. Yao, K. Sato, O. Oda, «*Structural and optical properties of high-quality ZnTe homoepitaxial layers*», Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1256-1258.
- [Chan-01] J.H. Chang, J.S. Song, K. Godo, M.Y. Shen, T. Goto, T. Yao, «*ZnCdTe/ZnTe/ZnMgSeTe quantum well structures for the application to pure-green light-emitting devices*», Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 566-568; J.H. Chang, M.W. Cho, H. Makino, K. Shim, H. Rabitz, T. Yao, «*Properties of lattice matched ZnMgSeTe quaternary alloys grown on ZnTe substrates*», J. Cryst. Growth 214/215 (2000) 373-377.
- [Cibe-90] J. Cibert, Y. Gobil, Le Si Dang, S. Tatarenko, G. Feuillet, P. H. Jouneau, K. Saminadayar, «*Critical thickness in epitaxial CdTe/ZnTe*», Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 292-294.
- [Cibe-91] J. Cibert, R. André, C. Deshayes, G. Feuillet, P. H. Jouneau, Le Si Dang, R. Mallard, A. Nahmani, K. Saminadayar, S. Tatarenko, «*CdTe/ZnTe : critical thickness and coherent heterostructures*», Superlattices and Microstructures 9 (1991) 271-274.
- [Dele-92] E. Deleporte, J.M. Berroir, C. Delalande, N. Magnéa, H. Mariette, J. Allegre, J. Calatayud, «*Excitonic effects in separate-confinement quantum-well heterostructures CdTe/(Cd,Zn)Te*», Phys. Rev. B 45 (1992) R6305-6308.
- [Eyme-94] J. Eymery, S. Tatarenko, N. Bouchet, K. Saminadayar, «*Study of the first stage relaxation in ZnTe/(001)CdTe strained layers*», Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 3631-3633.
- [Eyme-95] J. Eymery, B. Daudin, D. Brun-Le Cunff, N. Boudet, S. Tatarenko, «*Anisotropic relaxation during the first stages of the growth of ZnTe/(001) CdTe strained layers studied by reflection high energy electron diffraction*», Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3456-3458.
- [Etge-93] V.H. Etgens, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, N. Jedrecy, A. Waldhauer, S. Tatarenko, P.H. Jouneau, «*ZnTe/GaAs(001) : Growth mode and strain evolution during the early stages of molecular beam epitaxy heteroepitaxial growth*», Phys. Rev. B 47 (1993) 10607-10612.
- [Fasc-90] W. Faschinger, H. Sitter, «*Atomic-layer epitaxy of (100) CdTe on GaAs substrates*», J. Cryst. Growth 99 (1990) 566-571.

- [Feld-88] R.D. Feldman, R.F. Austin, P.M. Bridenbaugh, A.M. Johnson, W.M. Simpson, B.A. Wilson, C.E. Bonner, «*Effects of Zn to Te ratio on the molecular-beam epitaxy growth of ZnTe on GaAs*», J. Appl. Phys. 64 (1988) 1191-1195.
- [Gil-89] B. Gil, D.J. Dunstan, J. Calatayud, H. Mathieu, J.P. Faurie, «*Electronic structure of CdTe-ZnTe strained-layer superlattices under pressure*» Phys. Rev. B (1989) 5522-5528.
- [Guri-92] M. Gurioli, J. Martinez-Pastor, M. Colocci, C. Deparis, B. Chastaingt, J. Massies, «*Thermal escape of carriers out of GaAs/AlGaAs quantum well structures*», Phys. Rev. B 46 (1992) 6922-6927.
- [Hart-96A] J.-M. Hartmann, G. Feuillet, M. Charleux, H. Mariette, «*Atomic layer epitaxy of CdTe and MnTe*», J. Appl. Phys. 79 (1996) 3035-3041.
- [Hart-96B] J.-M. Hartmann, J. Cibert, F. Kany, H. Mariette, M. Charleux, P. Alleyson, R. Langer, G. Feuillet, «*CdTe/MgTe heterostructures : Growth by atomic layer epitaxy and determination of MgTe parameters*», J. Appl. Phys. 80 (1996) 6257-6265.
- [Ishi-96] A. Ishibashi, «*II-VI blue-green light emitters*», J. Cryst. Growth 159 (1996) 555-565.
- [Koba-96] N.P. Kobayashi, T.R. Ramachandran, P. Chen, A. Madhukar, «*In situ, atomic force microscope studies of the evolution of InAs three-dimensional islands on GaAs(001)*», Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 3299-3301.
- [Krat-99] P.R. Kratzert, M. Rabe, and F. Henneberger, «*Comment on 'Dynamics of ripening of self-assembled II-VI semiconductor quantum dots'*» Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 239.
- [Kuhn-93] B. Kuhn-Heinrich, W. Ossau, H. Heinke, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr, «*Optical investigation of confinement and strain effects in CdTe/(CdMg)Te quantum wells*», Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2932-2934.
- [Lent-89] G. Lentz, A. Ponchet, N. Magnéa, H. Mariette, «*Growth control of CdTe/CdZnTe (001) strained-layer superlattices by reflection high-energy electron diffraction oscillations*», J. Appl. Phys. 64 (1988) 1191-1195.
- [Leon-98] R. Leon, S. Fafard, «*Structural and radiative evolution in quantum dots near the InGaAs/GaAs Stranski-Krastanow transformation*», Phys. Rev. B 58 (1998) R1726-1729.
- [Mari-80] H. Mariette, J. Chevallier, P. Leroux-Hugon, «*Local-environment effect on the nitrogen bound state in GaAs_{1-x}P_x alloys : experiments and coherent-potential approximation theory*», Phys. Rev. B 21 (1980) 5706.
- [Mars-98] L. Marsal, H. Mariette, Y. Samson, J.-L. Rouvière, E. Picard, «*Nanoscale surface clustering on CdTe epilayers*» Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2974-2976.
- [Mars-01] L. Marsal, «*Élaboration et caractérisation de nanostructures auto-organisées de semiconducteurs II-VI*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (28 mars 2001) p. 75-76.

- [Mars-02] L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, K. Kheng, A. Wasiela, B. Gilles, J.-L. Rouvière, H. Mariette, «*Zero-dimensional excitons in CdTe/ZnTe nanostructures*», Journal of Applied Physics 91 (2002) 4936-4943.
- [Mart-99] D. Martrou, M. Charleux, J.-M. Hartmann, F. Kany, L. Marsal, N. Magnéa, J.-L. Rouvière, H. Mariette, «*Formation of II-VI nanostructures on vicinal surfaces*», Microelectronics Journal 30 (1999) 329.
- [Mart-00] D. Martrou, «*Étude par microscopie à effet tunnel de la croissance par épitaxie de CdTe*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (26 janvier 2000) p.85-91.
- [Myci-99] A. Mycielski, A. Szadkowski, E. Lusakowska, L. Kowalczyk, J. Domagala, J. Bak-Misiuk, Z. Wilamowski, «*Parameters of substrates-single crystals of ZnTe and CdZnTe, obtained by physical vapor transport technique (PVT)*», J. Cryst. Growth 197 (1999) 423-426.
- [Niqu-96] Y.M. Niquet, «*Etude d'hétérostructures II-VI contraintes en tension ZnTe/ZnMgTe*», rapport de stage équipe mixte CEA-CNRS de Grenoble (septembre 1996), p.53-54.
- [Niqu-98] Y.M. Niquet, C. Priester, C. Gourgon, H. Mariette, «*Inhomogeneous strain relaxation in etched quantum dots and wires : From strain distributions to piezoelectric fields and band-edge profiles*», Phys. Rev. B 57 (1998) 14850-14859.
- [Nomu-96] I. Nomura, T. Morita, A. Kikuchi, K. Kishino, «*Novel ZnCdSe/MgZnCdSe compound system grown on InP substrates by MBE and theoretical investigations of 550-640nm range ZnCdSe/MgZnCdSe lasers*», J. Cryst. Growth 159 (1996) 11-15.
- [Nort-00] J.E. Northrup, J. Neugebauer, R.M. Feenstra, A.R. Smith, «*Structure of GaN (0001): the laterally contracted Ga bilayer model*», Phys. Rev. B 61 (2000) 9932.
- [Peyl-92] P. Peyla, Y. Merle d'Aubigné, A. Wasiela, R. Romestain, H. Mariette, M.D. Sturge, N. Magnéa, H. Tuffigo, «*Exciton binding energies and the valence-band offset in mixed type I-type II strained-layer superlattices*», Phys. Rev. B 46 (1992) 1557-1563.
- [Rabe-98] M. Rabe, M. Lowisch, F. Henneberger, «*Self-assembled CdSe quantum dots formation by thermally activated surface reorganization*», J. Cryst. Growth 184/185 (1998) 248-253.
- [Seki-97] Y. Seki, K. Sato, O. Oda, «*Solution growth of ZnTe single crystals by the vertical Bridgman method using a hetero-seeding technique*», J. Cryst. Growth 171 (1997) 32-38;
- [Sato-99] K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda, O. Oda, «*Recent developments in II-VI substrates*», J. Cryst. Growth 197 (1999) 413-422.
- [Smat-98] J.B. Smathers, E. Kneedler, B.R. Bennett, B.T. Jonker, «*Nanometer scale surface clustering on ZnSe epilayers*», Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1238-1240.
- [Ters-86] J. Tersoff, «*Band lineups at II-VI heterojunctions : failure of the common-anion rule*», Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 2755-2758.

[Tinj-03] F. Tinjod, B. Gilles, S. Moehl, K. Kheng, H. Mariette, «*II-VI quantum dot formation induced by surface energy change of a strained layer*», Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4340-4342.

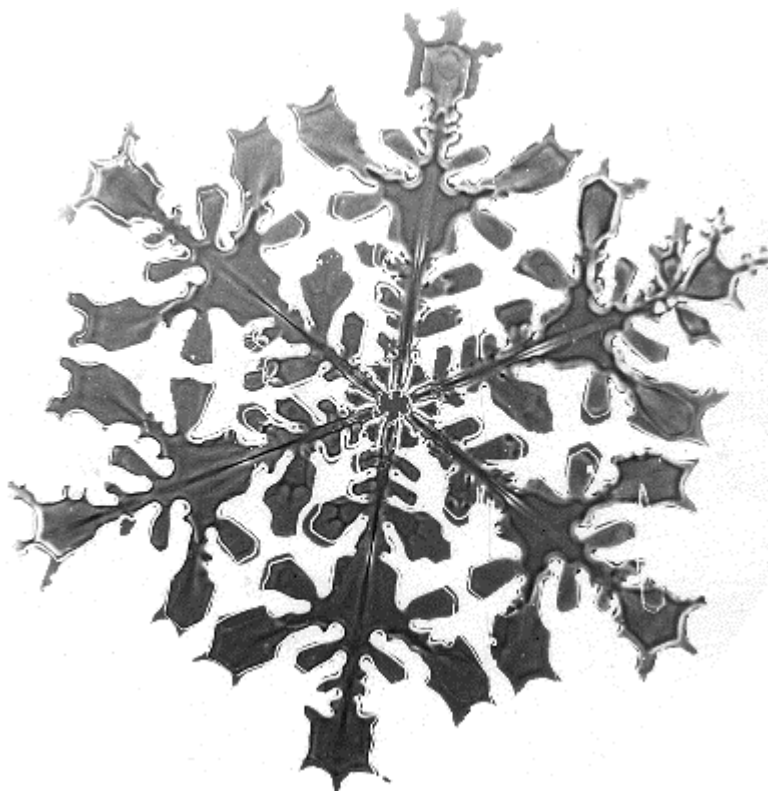
[Tour-93] E. Tournié, K.H. Ploog, «*Virtual surfactant epitaxy of strained InAs/AlInAs quantum wells*», Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 858-860.

[Tuff-90] H. Tuffigo, «*Propriétés optiques des puits quantiques et superréseaux CdTe/CdZnTe*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (29 mai 1990) 29-33.

[Vero-95] M.B. Veron, M. Sauvage-Simkin, V. Etgens, S. Tatarenko, H. van der Vegt, S. Ferrer, «*Atomic structure of the CdTe(001) $c(2\times 2)$ reconstructed surface : a grazing incidence x-ray diffraction study*» Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3957-3959.

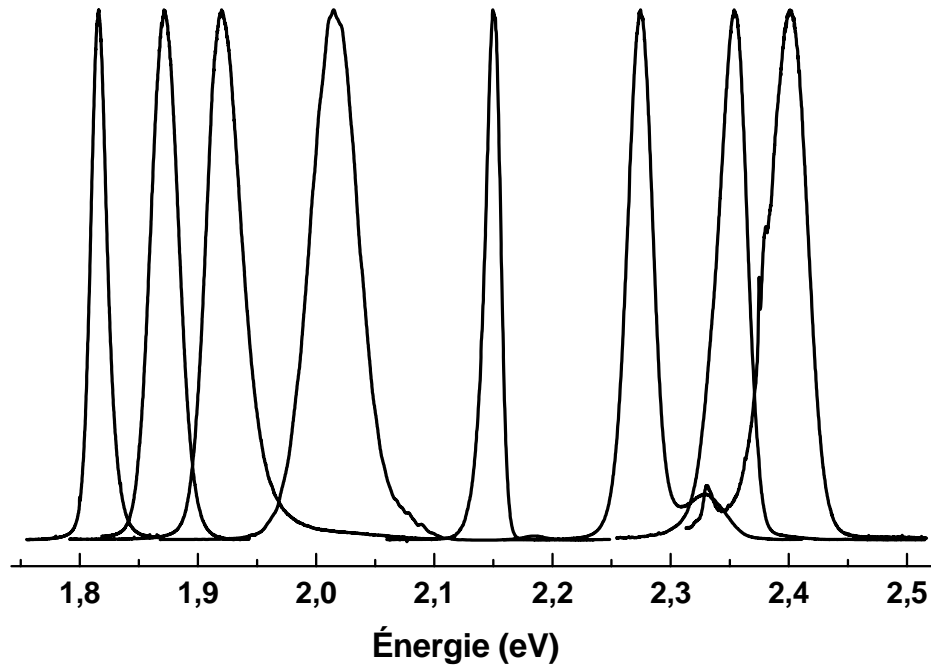
[Wei-98] S.-H. Wei, A. Zunger, «*Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors : Chemical trends and the role of cation d orbitals*», Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2011-2013.

[Wörz-97] M. Wörz, E. Griehl, T. Reisinger, R. Flierl, B. Haserer, T. Semmler, T. Frey, W. Gebhardt, «*Gap energies, exciton binding energies and band offsets in ternary ZnMgSe compounds and ZnSe/ZnMgSe heterostructures*», phys. stat. sol. (b) 202 (1997) 805-816.



Chapitre IV

Propriétés optiques des puits et boîtes quantiques CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe



Luminescence du CdTe dans Zn_{1-x}Mg_xTe

Chapitre IV. Propriétés optiques des puits et boîtes quantiques CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe

L'attractivité des boîtes quantiques II-VI, CdSe/ZnSe [Xin-96], [Lowi-96] et CdTe/ZnTe [Tera-98], [Karc-99] tient notamment dans leur forte interaction coulombienne qui se concrétise par une très bonne séparation spectrale exciton-biexciton (cf. section Perspectives). Néanmoins le petit décalage des bandes de valence entre les binaires limite la tenue en température des boîtes [Beso-01]. Nous avons donc étudié l'influence du magnésium sur les propriétés optiques en température des nanostructures CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe : puits quantiques fins d'abord (afin d'isoler les effets intrinsèques au seul Mg) et boîtes quantiques ensuite (induites grâce au tellure amorphe). Mais voyons auparavant les caractéristiques optiques des boîtes CdTe/ZnTe induites après tellure amorphe.

IV.1. Propriétés optiques des boîtes CdTe/ZnTe induites après tellure amorphe

IV.1.a. Caractéristiques optiques à basse température

- CdTe épitaxié par MBE sur ZnTe (excès Cd 2:1, $h_c^{MD} = 4,5$ MC)

Nous avons vu que la relaxation plastique des contraintes s'accompagnait de la formation de dislocations, véritables pièges pour les porteurs qui s'y recombinaient non radiativement. La Fig. IV.1, issue des travaux de Cibert *et al.*, illustre très bien cela : elle montre en effet, pour des puits CdTe/ZnTe d'épaisseur croissante, une luminescence intense tant que l'épaisseur nominale déposée ne dépasse pas le seuil critique h_c^{MD} (les trois premiers puits sont donc cohérents) puis une luminescence 'étouffée' pour les puits suivants dont les épaisseurs dépassent h_c^{MD} (puits relaxés plastiquement).

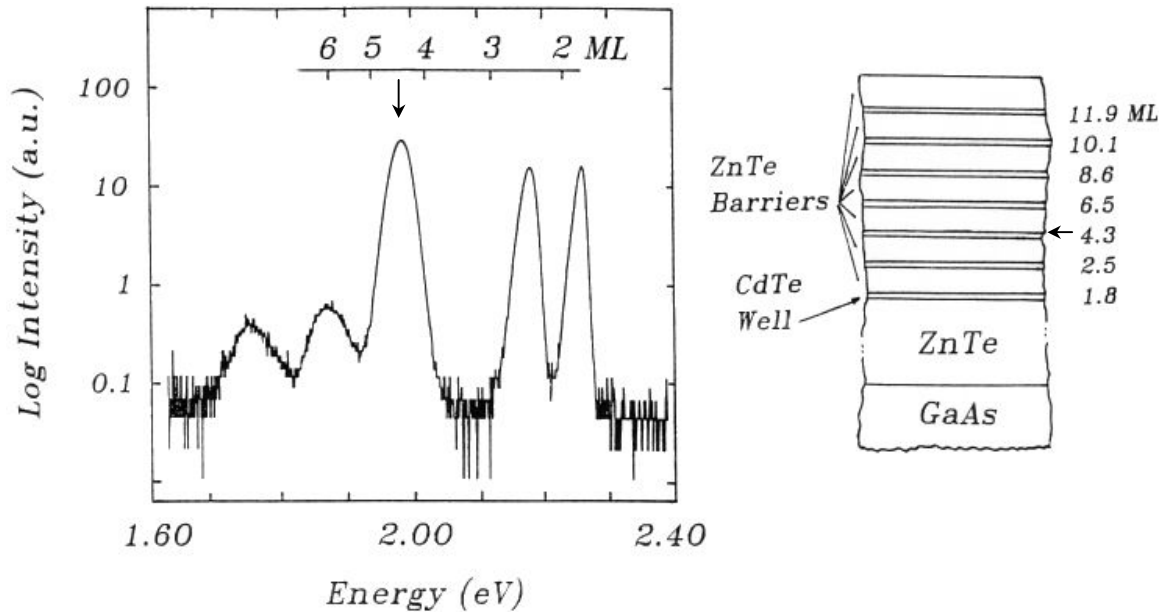


Fig. IV.1 Spectre de luminescence de puits CdTe/ZnTe d'épaisseur croissante et structure de l'échantillon correspondant [Cibe-90].

Nous nous proposons d'illustrer l'effet du tellure amorphe sur les propriétés optiques du CdTe, en partant d'une couche analogue au puits de 4,3 MC ci-dessus (émettant un peu en dessous de 2 eV, avec une largeur à mi-hauteur inférieure à la quarantaine de meV). Nous avons pour cela encapsulé, après dépôt et désorption du Te amorphe, les 4,2 MC de CdTe dont la ponctuation du RHEED a précédemment été montrée (M1388, cf. Fig. III.16).

Le spectre de luminescence de M1388 est représenté sur la Fig. IV.2. L'échantillon est excité en continu dans ses barrières (laser argon cf. annexe) avec un spot laser de l'ordre du millimètre et sa photoluminescence (PL) est dispersée par un monochromateur de 1 m.

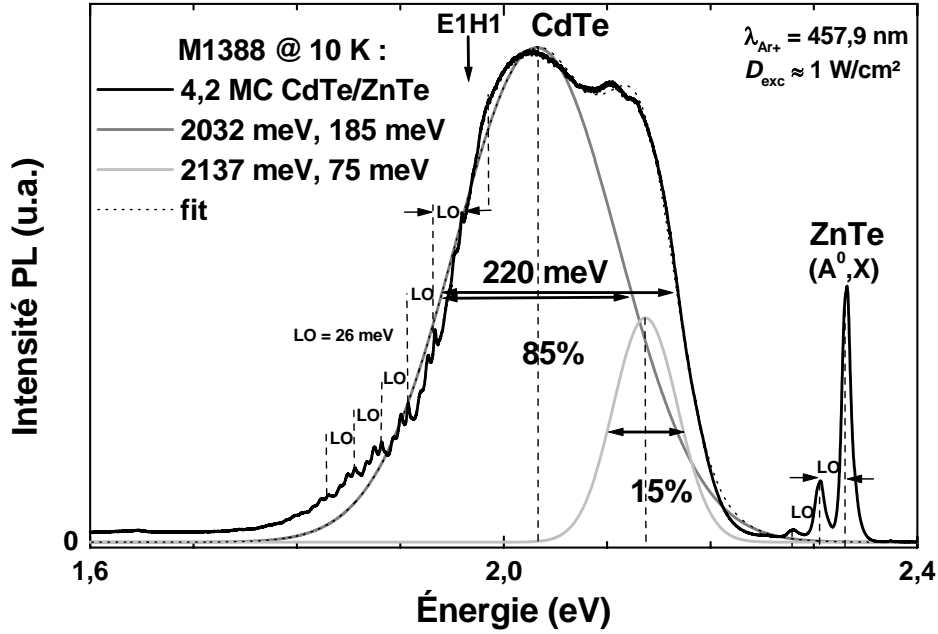


Fig. IV.2. Spectre PL de M1388 (ajusté par deux gaussiennes). La flèche pointe l'énergie calculée pour la transition E1H1 d'un puits CdTe/ZnTe de 4,2 MC. Les hérissures sur le flanc basse énergie de la luminescence du CdTe proviennent des répliques phonons d'excitons piégés sur le centre isovalent O_{Te} dans ZnTe (raie 0-phonon à 1986 meV).

Par rapport au spectre présenté Fig. IV.1, le pic d'émission s'est déplacé vers les hautes énergies et s'est considérablement élargi : la largeur à mi-hauteur a plus que quadruplé. Ceci est dû à l'élargissement inhomogène causé par la distribution en taille et composition des boîtes comme observé, Fig. IV.3, en μ PL à travers une ouverture de 1 μ m de diamètre :

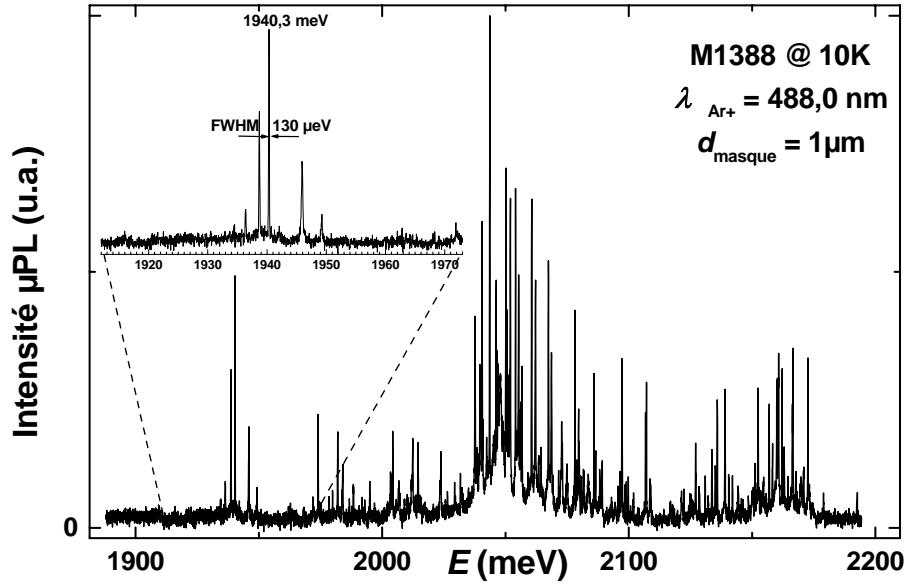


Fig. IV.3. Forêt de raies individuelles provenant chacune d'une boîte quantique unique (spectre μ PL obtenu par S. Moehl sur le même échantillon). L'encart ne montre plus que quelques unes d'entre elles après sélection spectrale sur le flanc basse énergie.

Cette dispersion sur l'énergie d'émission des boîtes serait un inconvénient si on voulait en faire un laser mais en devient un avantage pour leur étude individuelle ; une première sélection spatiale puis spectrale permettant de n'en isoler plus que quelques unes cf. Fig. IV.3.

L'étude en photoluminescence a été réitérée pour une épaisseur nominale de CdTe augmentée d'une monocouche (ce que permet l'épitaxie moléculaire par jets alternés) : de 4,2 à 5,2 MC.

- **CdTe épitaxié par ALE sur ZnTe ($h_c^{MD} = 5,3$ MC)**

On s'intéresse cette fois-ci à une couche CdTe résultant de 13 cycles ALE (5,2 MC) avec ou sans tellure amorphe avant l'encapsulation : échantillons respectivement M1320 et M1358. Leurs spectres de photoluminescence sont les suivants :

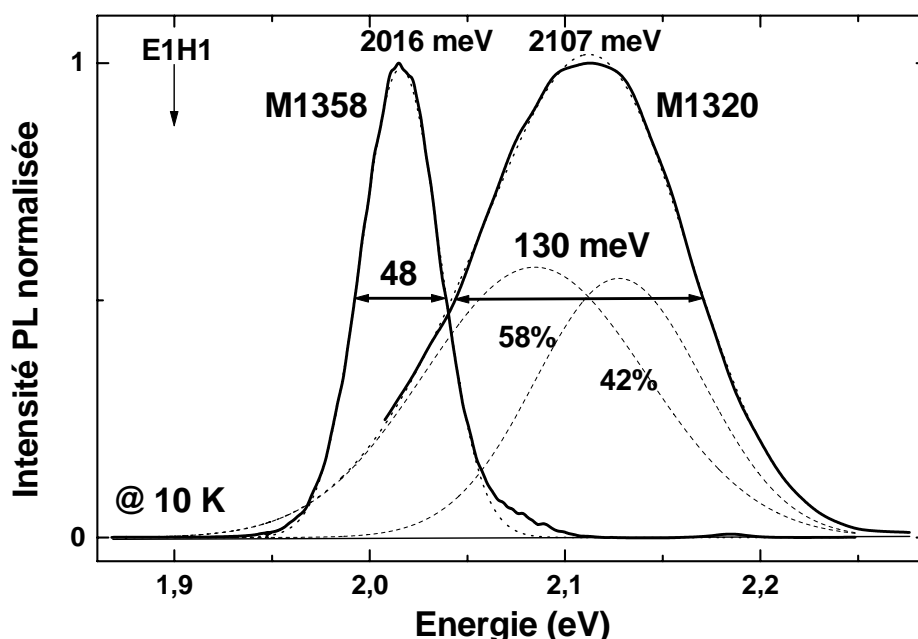


Fig. IV.4. Spectres de luminescence des échantillons M1358 et M1320 respectivement sans et avec tellure amorphe (en pointillés leurs fits resp. mono et bigaussiens). La flèche pointe l'énergie calculée pour la transition E1H1 d'un puits CdTe/ZnTe de 5,2 MC.

La Fig. IV.4 montre que l'échantillon M1320 (avec tellure amorphe) présente un pic d'émission encore élargi par rapport à M1358 (sans tellure), ce toujours à cause d'une forte distribution de l'énergie d'émission des boîtes. Les spectres, normalisés ci-dessus, présentent en réalité des intensités intégrées analogues, preuve que le traitement tellure n'a pas engendré de dislocations mais bel et bien la formation de boîtes cohérentes. La position relative de leurs maxima ne peut en revanche pas être discutée car il existe, d'un échantillon à un autre, une certaine variabilité sur l'énergie de photoluminescence ; ainsi sur 5 échantillons, tous issus de 13 cycles ALE encapsulés directement (sans tellure amorphe donc), le maximum de la PL varie de 1,95 eV (M1334) à 2,14 eV (M1366) avec des largeurs à mi-hauteur restant toutefois toujours aux alentours de la cinquantaine de meV (cf. Fig. IV.5). Ces échantillons révèlent d'ailleurs, sans pour autant que leur RHEED ait transité 2D-3D en cours de croissance, des excitons 0D localisés dans des poches cohérentes riches cadmium [Mars-01] ; une hypothèse plausible quant à leur formation est la ségrégation du CdTe à l'instar de ce qui a été observé sur les boîtes CdSe/ZnSe formées lors de l'encapsulation et grâce à l'emploi de l'ALE [Pass-02]. C'est sur de tels échantillons que L. Besombes a pu faire au laboratoire de très complètes études optiques de boîtes quantiques uniques CdTe/ZnTe [Beso-00, 01, 01B].

Sur la Fig. IV.5 est reportée l'énergie d'émission et la largeur à mi-hauteur de la plupart de nos échantillons (un échantillon puits : M1214 et sept échantillons boîtes) en fonction de la quantité nominale de CdTe déposée. On constate que la luminescence est systématiquement au dessus de l'énergie d'émission calculée pour la transition excitonique E1H1 d'un puits contraint de CdTe pur dans ZnTe. De l'énergie d'émission du puits quantique M1214, décalée de 100 meV par rapport à celle attendue par le calcul, on déduit une interdiffusion de quelques 30% de zinc dans ce puits (interdiffusion cohérente avec l'analyse TEM présentée Fig. III.50). Cette interdiffusion doit aussi avoir lieu pour les boîtes (il est notoire que l'encapsulation ne les fige pas tout-à-fait mais les fait plutôt 'fondre'). Cette variation en composition des boîtes est responsable, en plus de leur variation en taille (cf. étude AFM de M1482 pour 4,2 MC et de M1318 pour 5,2 MC), de leur distribution en énergie d'où des pics de PL très larges qui ne s'ajustent d'ailleurs plus tout-à-fait par une simple gaussienne mais par au moins deux gaussiennes (cf. Fig. IV.2-4).

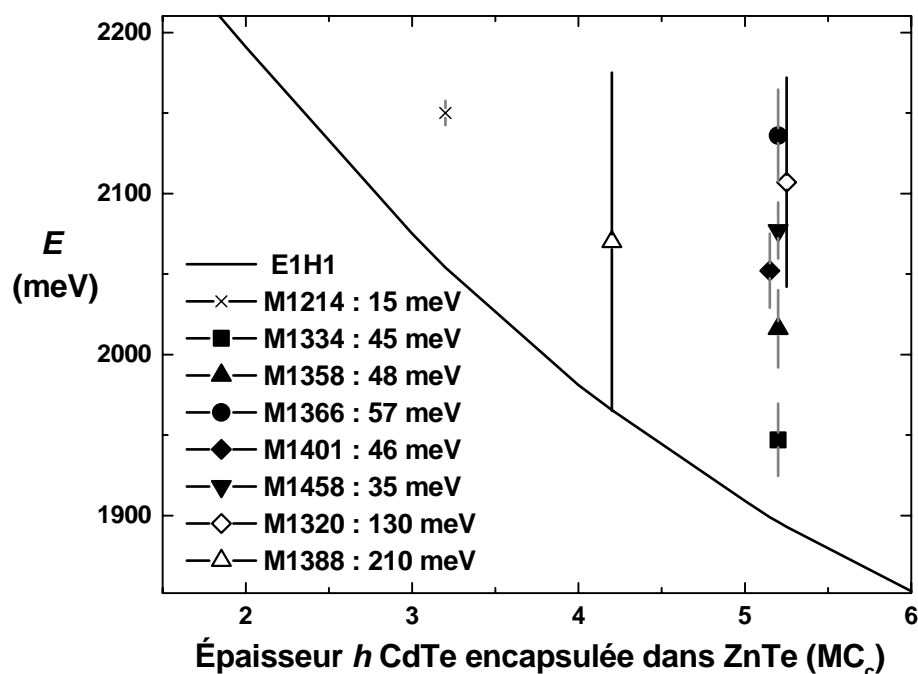


Fig. IV.5. Energie de photoluminescence et largeur à mi-hauteur (trait vertical de part et d'autre) en fonction de la quantité nominale de CdTe encapsulée pour différents échantillons avec ou sans Te amorphe avant l'encapsulation (sans : symboles pleins, avec : symboles creux). Un puits quantique contraint de 3,2 MC de CdTe/ZnTe est aussi reporté (M1214) pour pouvoir être comparé à la courbe donnant l'énergie calculée pour des puits contraints CdTe/ZnTe d'épaisseur croissante. N.B. Les points correspondant à M1401 et M1320 ont été légèrement décalés autour de 5,2 MC pour faciliter la lecture.

Au terme de cette première partie, nous avons donc vu que l'induction des boîtes grâce au tellure amorphe se concrétisait par un élargissement considérable du spectre de photoluminescence ; les boîtes étant dispersées sur une très large plage d'énergie, cela devrait faciliter d'autant leur étude en μ PL (sélection spatiale puis spectrale cf. Fig. IV.3). Nous allons nous intéresser maintenant à leur comportement en température.

IV.1.b. Étude en température des boîtes CdTe/ZnTe

• Excitation continue (PL)

La luminescence de l'échantillon M1388 (4,2 MC CdTe + Te am.) est, sur la gamme [10-200 K], la suivante :

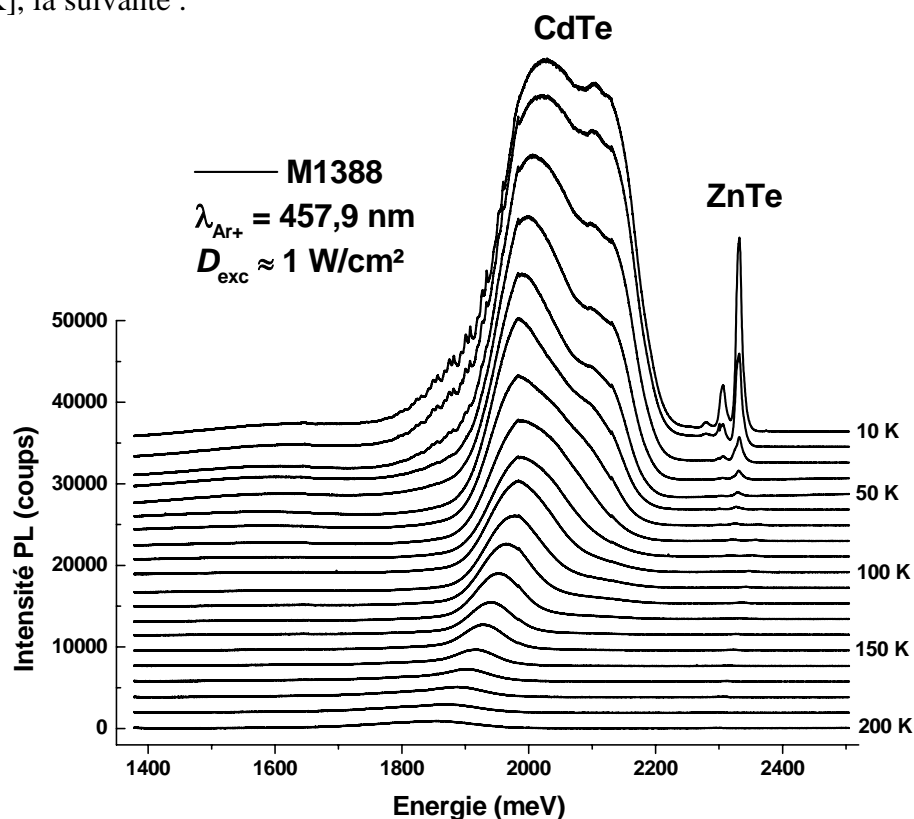


Fig. IV.6. Spectres de luminescence de M1388 en fonction de la température (le décalage avec T de la PL vers les basses énergies correspond à la diminution du gap du CdTe).

On aurait pu s'attendre à ce qu'à très basse température la luminescence des boîtes 'tienne' ; tel n'est pas le cas comme le montre, Fig. IV.7, l'intensité intégrée :

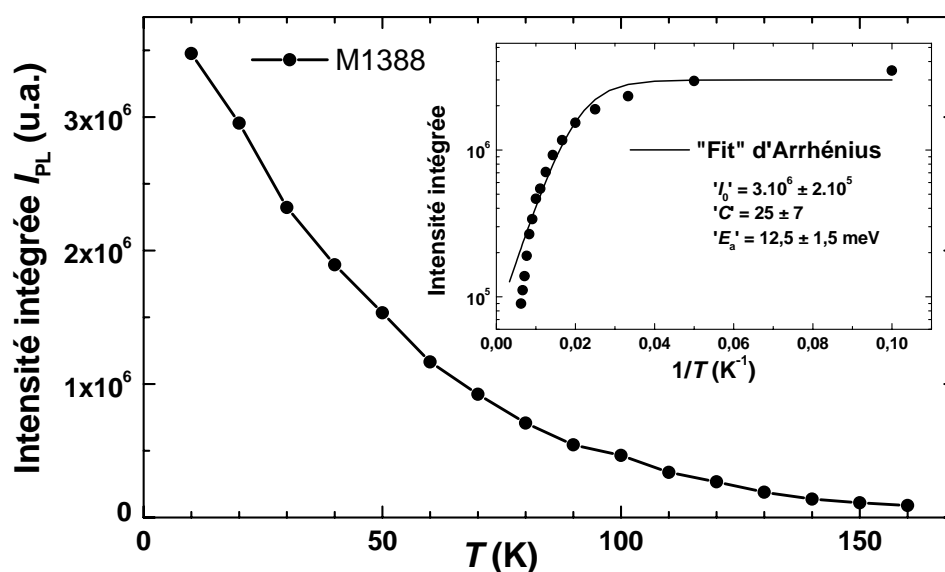


Fig. IV.7. Extinction de la luminescence de M1388 avec la température (l'encart montre le 'moins mauvais' fit de ces données par la relation d'Arrhénius).

La luminescence globale du CdTe diminue rapidement avec la température ; elle se ‘fitte’ de ce fait très mal, tant à basse qu’à haute température, par la relation d’Arrhénus en :

$$\frac{I_0}{1 + C \times e^{-E_a/kT}}.$$

L’énergie d’activation E_a à laquelle on remonte pour l’extinction de la PL varie entre $12,5 \pm 1,5$ meV (cf. ‘fit’ Fig. IV.7) et 38 ± 2 meV sur la plage [100-160 K] d’extinction abrupte (via $I \approx I_0 \times e^{E_a/kT}/C$ à T élevée). Comme la suite de cette étude va le montrer, le fit d’Arrhénus sur l’intensité intégrée n’est pas la méthode adéquate pour remonter directement à l’énergie d’activation E_a du processus non-radiatif, contrairement au temps de déclin déduit de la TRPL (‘*Time Resolved PL*’ cf. section suivante) [Guri-92]. L’analyse en température de la TRPL permet en outre de remonter à la dimensionnalité (0, 1 ou 2D) des excitons qui se recombinent ainsi qu’à la température seuil, T_0 , entre les régimes radiatif (gamme [0- T_0]) et non radiatif ([T_0 -300 K]). C’est cette puissante méthode de caractérisation que nous avons mis en œuvre, toujours sur M1388.

- **Temps de déclin (TRPL)**

L’échantillon est toujours excité dans ses barrières mais cette fois-ci par des impulsions laser (saphir:Ti doublé vers 3,2 eV avec un taux de répétition de 76 MHz, soit une impulsion toutes les 13 ns cf. annexe Laser). Le déclin de l’intensité de sa luminescence est enregistré par une caméra à balayage de fentes (‘*streak-camera*’) synchronisée avec les impulsions. Tel un téléviseur, la ‘*streak camera*’ défléchit proportionnellement à leur retard les électrons arrachés par les photons incidents (dispersés par un monochromateur de 30 cm) vers un écran phosphorescent ; en accumulant les impacts (caméra CCD) on récupère l’image de la désexcitation :

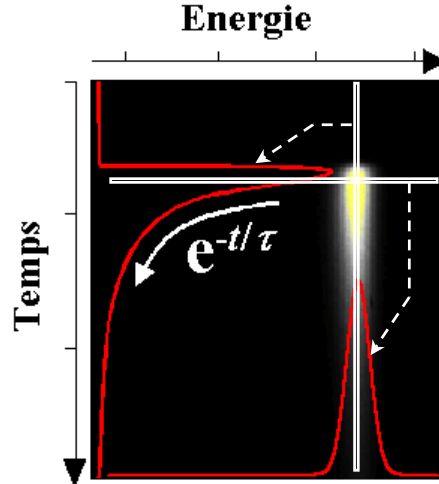
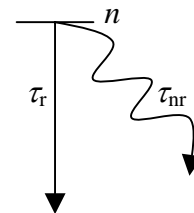


Fig. IV.8. *Intensité PL résolue en énergie (une fenêtre d’analyse horizontale redonne un spectre en énergie) et en temps (une fenêtre verticale donne le déclin de la luminescence).*

Le temps de déclin τ se définit justement comme suit : si on note n la population de paires électron-trou à l’instant t (résultant de l’injection laser à l’instant 0), en première approximation deux canaux contribuent à sa diminution : le radiatif (avec un temps caractéristique τ_r , durée de vie radiative) et le non radiatif (avec τ_{nr} : durée de vie non radiative) ; la variation dn pendant dt s’écrit donc :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_r} - \frac{n}{\tau_{nr}} = -\frac{n}{\tau}$$

i.e. $n = N_0 e^{-t/\tau}$ avec $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$



où $1/\tau_r$ est le taux de recombinaison radiatif ; que τ_r soit par exemple petit (très inférieur à τ_{nr}) et le radiatif sera très efficace (i.e. $1/\tau_r$ grand). Le temps de déclin τ renseigne donc sur le plus efficace des deux canaux de recombinaison (radiatif ou non radiatif) :

- à basse température, où le radiatif domine ($\tau_r \ll \tau_{nr}$), on a donc : $\tau \approx \tau_r$ et
- à haute température, où le non-radiatif l'emporte ($\tau_{nr} \ll \tau_r$), $\tau \approx \tau_{nr} = \tau_{0nr} \cdot e^{E_a/kT}$ où E_a est l'énergie d'activation liée à la recombinaison non-radiative de l'exciton (par échappement par exemple du porteur le moins bien confiné qui va être piégé dans les barrières).
On voit donc que l'analyse résolue en temps (TRPL) donne, sur la gamme des hautes températures, une mesure *directe* de l'énergie d'activation E_a [Guri-92].

L'analyse, en fonction de la température, du temps de déclin de M1388 donne le comportement suivant :

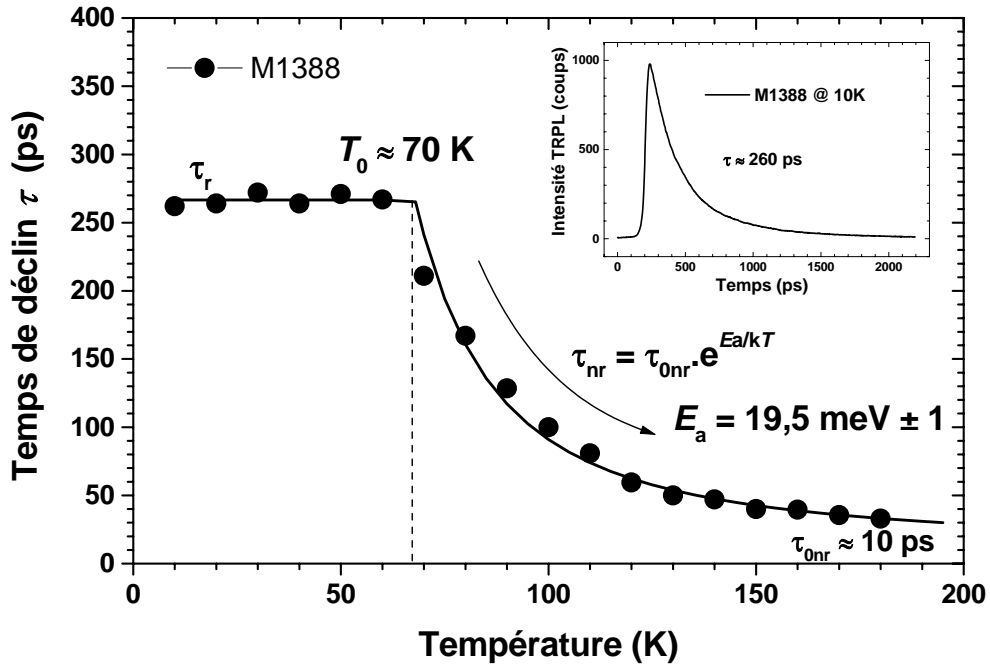


Fig. IV.9. Temps de déclin en fonction de la température de M1388, en encart sa TRPL à 10 K. La fenêtre d'analyse utilisée est large de 10 meV, centrée sur le max. de la PL à 10 K et suit la variation du gap du CdTe avec T . Les traits pleins matérialisent d'une part la durée de vie radiative, constante entre 10 et 70 K, et d'autre part le fit des données par la décroissance monoexponentielle attendue pour la durée de vie non-radiative entre 70 et 180 K.

Le fait que le temps de déclin soit *constant* à basse température (domaine *radiatif*) est la signature directe des excitons 0D ; ceci résulte en effet de la densité d'états discrète des boîtes (en pics de Dirac) qui les 'immunise' contre la diffusion thermiquement activée des porteurs par les phonons acoustiques (à l'inverse, comme nous allons le voir par la suite, une augmentation linéaire du temps de déclin avec la température est révélatrice d'excitons 2D qui, eux, sont justement dispersés par ces phonons). Le régime radiatif 0D ne s'étend toutefois pas après $T_0 = 70$ K : au delà le *non radiatif* prédomine comme en atteste la diminution abrupte du temps de déclin. Ceci est attribué à l'échappement du moins bien confiné des deux porteurs : le trou lourd en l'occurrence. Le temps de déclin permet de remonter du même coup *directement* à l'énergie d'activation E_a pour l'échappement du trou lourd : une vingtaine de meV seulement (ordre de grandeur cohérent avec le décalage des bandes de valence cf. Fig. III.31).

On peut définir la température seuil T_0 entre les deux régimes, radiatif et non-radiatif, comme la température pour laquelle les deux taux de recombinaison sont égaux :

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{1}{\tau_{nr}}$$

$$\text{i.e. } \tau_r = \tau_{nr}(T_0) = \tau_{0nr} \cdot e^{E_a/kT_0}$$

$$\text{i.e. } T_0 = \frac{E_a}{k \times \ln\left(\frac{\tau_r}{\tau_{0nr}}\right)} \approx 70 \text{ K}$$

avec $E_a \approx 19,5 \text{ meV}$, $k = 8,6174 \cdot 10^{-2} \text{ meV/K}$, $\tau_r \approx 270 \text{ ps}$ et $\tau_{0nr} \approx 10 \text{ ps}$.

Cette température seuil sera donc d'autant plus importante que l'énergie E_a sera grande c'est-à-dire dans notre cas la barrière de potentiel vue par les trous profonde (le logarithme dans l'expression de T_0 fait qu'il est moins important d'avoir un ratio τ_r/τ_{0nr} petit que d'avoir E_a grande).

Sur nos boîtes CdTe/ZnTe cette température seuil n'est que de 70 K alors que sur les boîtes de CdSe/ZnSe on trouve un T_0 presque du double, vers 130 K [Kümm-98], ce qui est cohérent avec un meilleur confinement des trous pour ce système (grâce au fait, semble-t-il, que le Se soit un élément moins lourd que le Te, numéros atomiques de respectivement 34 et 52 [Wei-98]).

Afin d'améliorer le confinement des trous, donc la tenue en température des boîtes, nous allons maintenant étudier les propriétés optiques des nanostructures CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe : puits quantiques fins d'abord (afin de pouvoir les comparer à épaisseur constante) puis boîtes quantiques enfin, induites après tellure amorphe.

V.2. Influence du magnésium sur les propriétés optiques en température des puits quantiques fins CdTe dans Zn_{1-x}Mg_xTe

L'incorporation de magnésium dans les barrières modifiant leur paramètre de maille –donc le seuil de relaxation plastique h_c^{MD} du CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe (cf. Chapitre III)–, ceci va nous obliger à changer l'épaisseur nominale de CdTe devant être déposée pour former les boîtes (le désaccord de maille diminuant avec Mg, on a en effet intérêt à rester proche de h_c^{MD}). Afin de découpler cette variation d'épaisseur des effets intrinsèques liés à l'incorporation du Mg, nous nous sommes d'abord intéressés aux propriétés optiques en température de puits fins CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe de même épaisseur et de concentration x croissante.

IV.2.a. Propriétés optiques à basse température

- Évolution de l'énergie d'émission avec le Mg ('*blueshift*')

La Fig. IV.10 présente les spectres de PL à 4 K de quatre puits fins avec différentes concentrations de Mg dans les barrières. Le puits de référence, sans Mg, est un puits CdTe/ZnTe de 3,2 MC (échantillon M1214). Les autres puits résultent tous de 6 cycles ALE de CdTe (soit 2,4 MC) sur respectivement Zn_{0,8}Mg_{0,2}Te (M1336), Zn_{0,7}Mg_{0,3}Te (M1338) et Zn_{0,6}Mg_{0,4}Te (M1339). Les échantillons sont excités par la raie à 457,9 nm (2,708 eV) du laser argon.

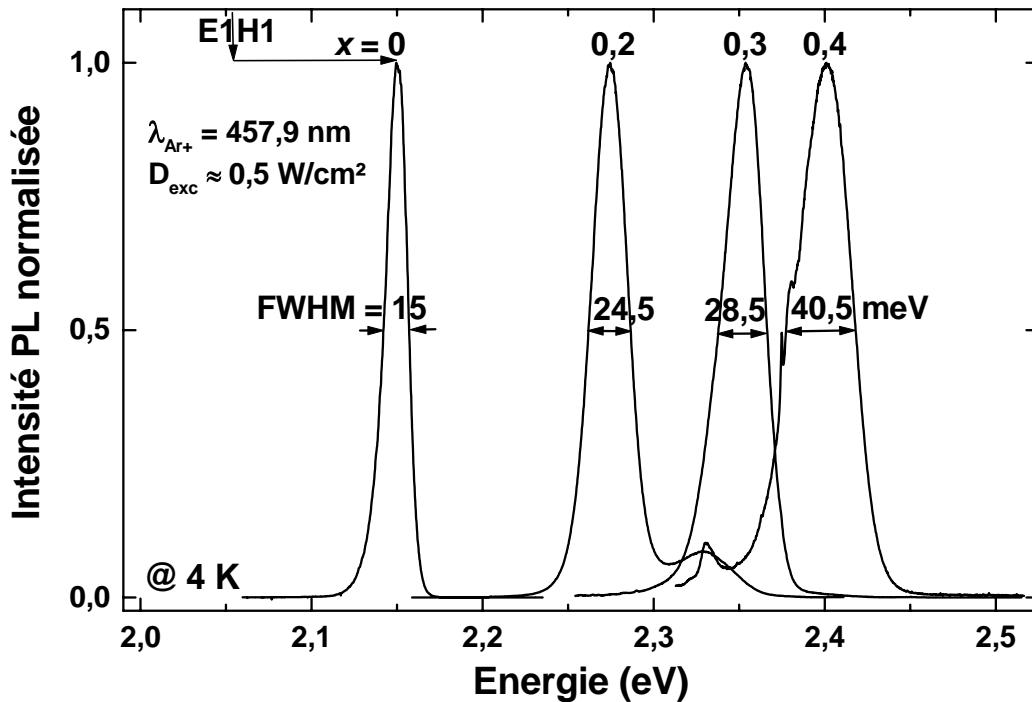


Fig. IV.10. Intensité PL normalisée des puits fins de concentration en Mg x croissante. La flèche verticale pointe l'énergie calculée pour la transition fondamentale E1H1 d'un puits contraint, non interdiffusé de CdTe dans ZnTe. Sur le dernier spectre ($x = 0,4$), les deux petits pics satellites sont dus au substrat ZnTe : son exciton libre à 2381 meV et l'exciton lié à un accepteur à 2375 meV : Li-(A⁰,X) [Guto-97].

A mesure que le taux de magnésium dans les barrières augmente, la PL se décale du rouge-orangé (M1214) vers le vert (M1336 et M1338) et le turquoise (M1339). Ce '*blueshift*' est une conséquence directe de l'augmentation du gap des barrières (et donc des niveaux

confinés dans le puits): de 2,4 eV pour ZnTe jusqu'à 2,71 eV pour Zn_{0,6}Mg_{0,4}Te. L'interdiffusion du Zn et du Mg doit aussi y contribuer. La nécessité de faire des puits fins (pour être sous h_c^{MD}) a aussi pour conséquence que les fonctions d'onde des électrons et des trous 'bavent' considérablement dans les barrières ; l'exciton sonde autant que le puits et est donc très sensible au désordre d'alliage (cf. chapitre III). Ceci peut être mis notamment en évidence par l'analyse de la largeur de raie en fonction de la température.

- **Localisation à basse température des excitons par le désordre d'alliage**

Les raies de PL de la Fig. IV.10 présentent une largeur à mi-hauteur croissante avec le taux de Mg : de 15 meV sans Mg (élargissement essentiellement dû à la rugosité des interfaces du puits [Kopf-91]) à presque le triple avec 40% de Mg. Ceci est une manifestation directe du 'désordre d'alliage' dans les barrières sondées par les paires électrons-trous. L'élargissement qui en résulte a été formalisé par Schubert *et al.* dans le cas du ternaire Ga_{1-x}Al_xAs [Schu-84]. Le désordre d'alliage se concrétise, en température cette fois-ci, par une évolution en forme de 'Z' de la largeur à mi-hauteur ('Z-shape') :

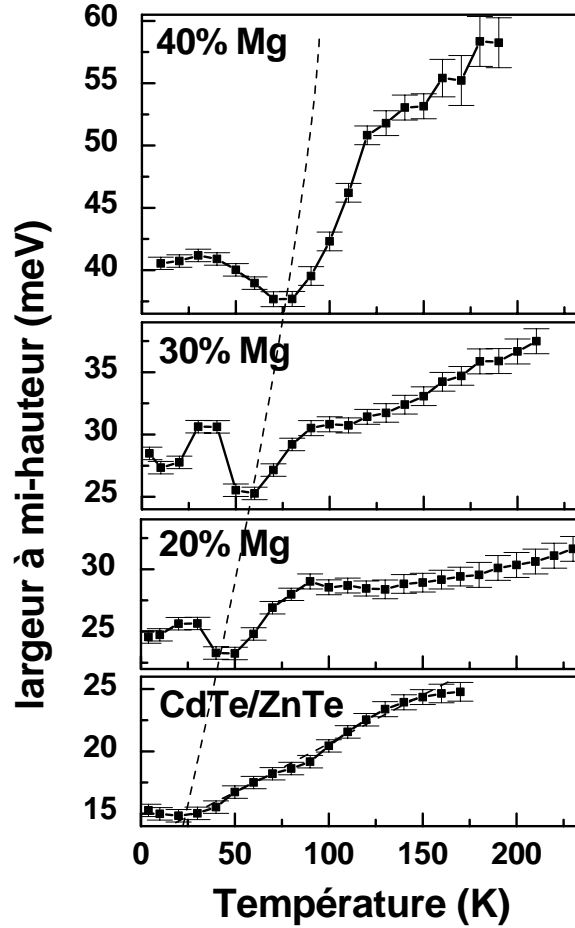


Fig. IV.11. Largeur à mi-hauteur des précédentes raies en fonction de la température et du pourcentage de Mg incorporé dans les barrières.

En l'absence de magnésium la largeur à mi-hauteur croît quasi-linéairement avec la température (dispersion par les phonons) ; ceci est révélateur du caractère libre des excitons qui sont bien '2D' dans le puits CdTe/ZnTe (on s'attend de même à une variation linéaire du temps de déclin τ en fonction de T , ce qui va effectivement être le cas ultérieurement).

Au contraire, en présence de magnésium, l'évolution insolite de la largeur à mi-hauteur est révélatrice d'*excitons localisés* à très basse température (X '*quasi-0D*'). Cette évolution en forme de 'Z' s'explique par le fait que ces excitons, piégés à basse température sur les niveaux localisés dus au désordre d'alliage, 'sautent' sur les niveaux voisins avec l'augmentation de la température ('*hopping*'), d'où une largeur qui augmente entre 0 et 30 K. A partir de 30-40 K toutefois la population d'excitons 'thermalise' sur les niveaux les plus bas et donc la largeur diminue. Enfin, à partir de typiquement 60 K, les excitons ne sont plus confinés mais 'libres' c'est-à-dire 2D ('*detrapping*') et la largeur réaugmente à cause de la dispersion par les phonons.

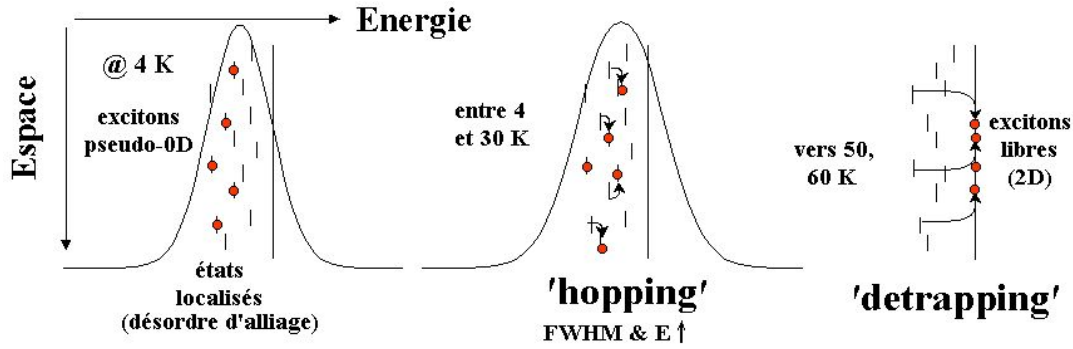


Fig. IV.12. Occupation des niveaux d'énergie en fonction de la température.

Le peuplement des niveaux d'énergie supérieurs par '*hopping*' transparaît aussi sur l'énergie de luminescence qui augmente d'abord jusqu'à 20-30 K avant de se remettre à suivre la variation attendue pour le gap du CdTe :

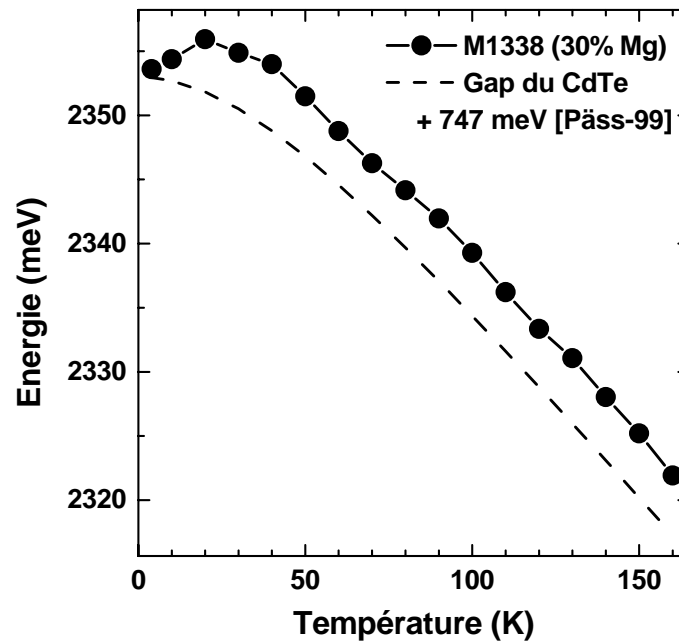


Fig. IV.13. Énergie de luminescence de M1338 en fonction de la température.

Les mêmes comportements ('*z-shape*' de la largeur de raie et anomalie de l'énergie de PL) ont été observés par Godlewski *et al.* sur des puits de CdTe dans Cd_{1-x}Mn_xTe [Godl-00]. Mais qu'il s'agisse de CdTe dans Zn_{1-x}Mg_xTe ou Cd_{1-x}Mn_xTe, ces excitons quasi-0D se dépiègent très rapidement avec la température ('*hopping*' dès 4 K), au contraire des excitons 0D confinés dans les boîtes quantiques CdTe/Zn(Mg)Te. Enfin la densité de centres localisateurs est généralement très élevée ce qui proscriit leur étude individuelle par μ PL à 4 K.

IV.2.b. Effets du magnésium sur la tenue en température des puits

- **Intensité intégrée en fonction de la température**

Les intensités intégrées de la luminescence des puits avec 0, 20 et 30% de magnésium dans les barrières sont comparées en température sur la Fig. IV.15 dans les mêmes conditions d'excitation : raie argon à 457,9 nm (2,708 eV) c'est-à-dire dans leurs barrières. Dans ces conditions expérimentales s'opère, pour les échantillons contenant du Mg et qui présentent donc localement de petites fluctuations de composition d'alliage, un dépiégeage activé thermiquement des paires électron-trou des barrières vers le puits, dépiégeage qui fait que l'intensité augmente entre 0 et 60 K (cf. Fig. IV.14). Ceci n'est plus le cas si ces échantillons sont excités sous leurs barrières avec la raie argon à 514,5 nm (cf. décroissance monotone Fig. IV.15) ; les porteurs sont alors créés directement dans le puits. Ce phénomène a aussi été observé pour les puits fins d'InAs/In_{1-x}Al_xAs et GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs [Guri-92].

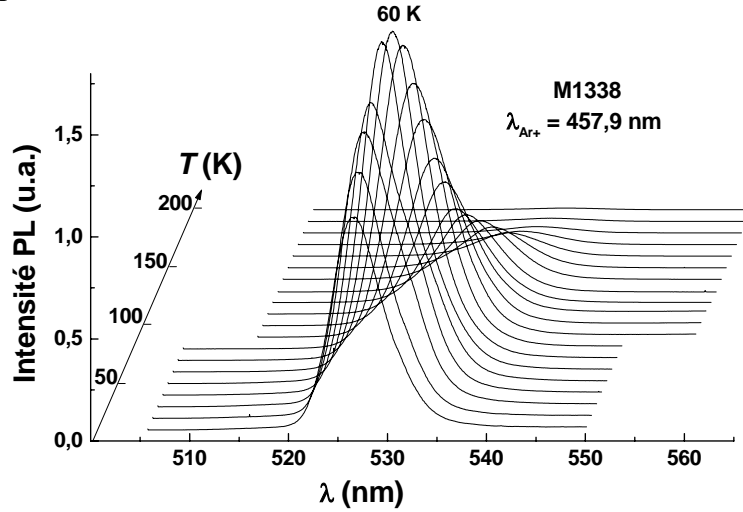


Fig. IV.14. Spectres de luminescence en fonction de la température pour une excitation dans les barrières Zn_{0,7}Mg_{0,3}Te (2,608 eV à 4K) de M1338.

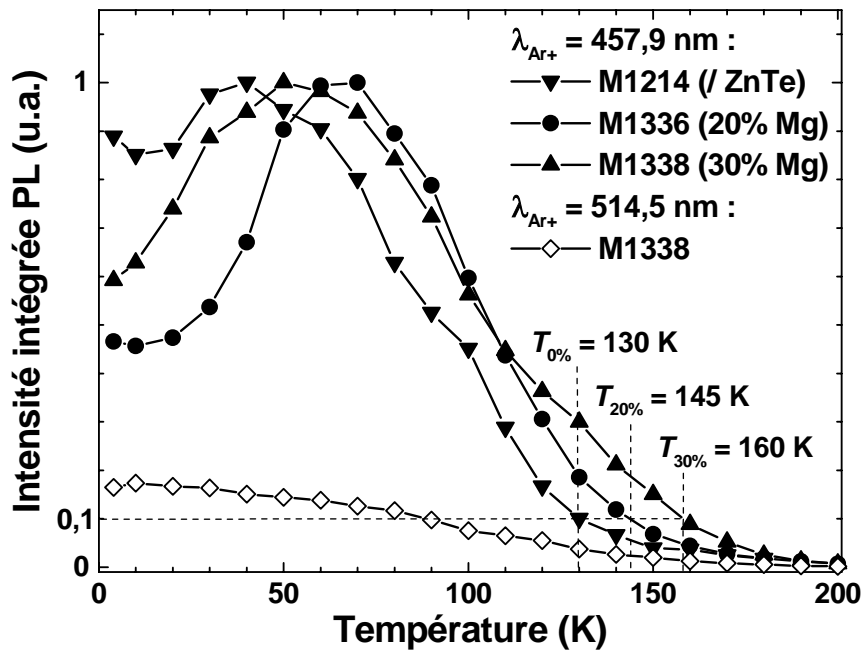


Fig. IV.15. Intensité intégrée en fonction de la température et de la composition en Mg des barrières des puits CdTe. Les températures à 10% de PL encore émise sont reportées.

On voit, Fig. IV.15, qu'avec l'incorporation de Mg la tenue en température est améliorée puisque l'on passe, pour température à laquelle 10% d'intensité est encore émise, de 130 K sans magnésium (barrières ZnTe) à 145 K pour 20% de Mg et à 160 K pour 30%.

Si l'on reporte cette fois-ci les mêmes données en tracé d'Arrhénius pour remonter à l'énergie d'activation E'_a de l'extinction de la photoluminescence (déduite de la pente de $\ln(I(1/T))$ sur la portion haute température) on a les résultats suivants :

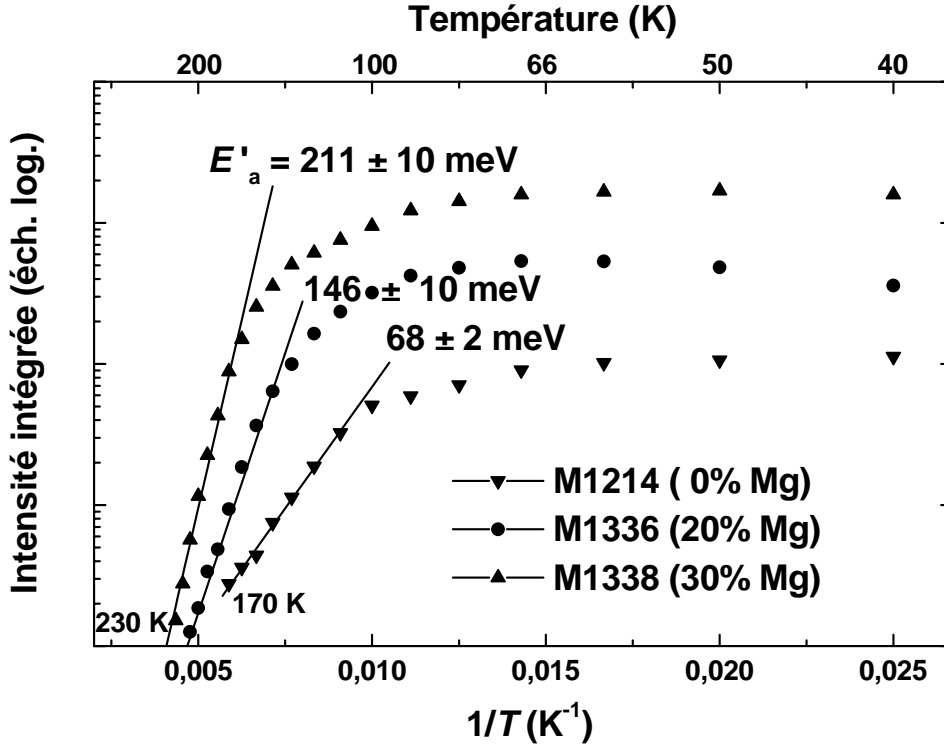


Fig. IV.16. Tracé d'Arrhénius de l'intensité intégrée en fonction de la température et de la composition en Mg (les données sont décalées verticalement pour faciliter leur lecture).

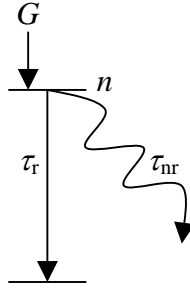
L'énergie à fournir pour activer l'extinction de la luminescence ('*quenching*') est d'autant plus importante qu'il y a de magnésium dans les barrières : E'_a est d'environ 70 meV sans Mg, double avec 20% de Mg (≈ 140 meV) et triple même avec 30% (≈ 210 meV). Cette augmentation traduit un échappement thermique des porteurs plus difficile du puits vers les barrières (lieu de la recombinaison non radiative), ce qui se concrétise par une extinction qui survient plus tard et donc par une émission des puits plus 'robuste' en température. Ceci confirme donc définitivement le bénéfice du Mg sur la tenue en température grâce à un meilleur confinement des porteurs.

Si l'énergie E'_a est qualitativement liée au confinement des porteurs (trous lourds en l'occurrence), on ne peut toutefois pas en déduire directement la valeur exacte de ce confinement. Il a en effet été montré par Gurioli *et al.* que l'énergie E'_a à laquelle on remonte par fit d'Arrhénius sur l'intensité intégrée des puits quantiques surestime systématiquement l'énergie E_a d'activation pour l'échappement des porteurs (principal mécanisme non-radiatif dans notre cas) alors que cette énergie est *directement* donnée par l'analyse du temps de déclin (cf. prochaine section) [Guri-92].

Pour s'en convaincre il suffit de détailler les étapes qui mènent à la relation d'Arrhénius.

Si on note n la population des paires électron-trou (excitons), G leur taux de génération et τ leur durée de vie on a :

$$dn/dt = G - n/\tau$$



soit, en régime stationnaire (notre cas en excitation continue) : $dn/dt = 0$ i.e. $n = G\tau$

or l'intensité dI émise sur un intervalle de temps dt vaut ndt/τ_r où τ_r est la durée de vie radiative des excitons d'où pendant la durée d'intégration Δt , l'intensité :

$$I = \frac{G\Delta t}{\tau_r/\tau}$$

Via $1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr}$ on se ramène à :

$$I = \frac{G\Delta t}{1 + \tau_r/\tau_{nr}}$$

avec $\tau_{nr} = \tau_{0nr} \cdot e^{E_a/kT}$ où E_a est l'énergie d'activation liée au processus non-radiatif (l'échappement thermique des trous lourds dans notre cas).

En posant $I_0 = G\Delta t$ et $C = \tau_r/\tau_{0nr}$, on retrouve la relation d'Arrhénius en : $I = \frac{I_0}{1 + C \times e^{-E_a/kT}}$ qui se simplifie, sur la gamme des températures élevées, en :

$$I = \frac{I_0 \times e^{E_a/kT}}{C}$$

soit, pourrait-on croire, une énergie E_a directement déductible, à T élevée, de la pente de $\ln(I(1/T))$. Encore faudrait-il que C soit constant ($C = \tau_r/\tau_{0nr}$). Or pour un puits quantique la durée de vie radiative τ_r croît linéairement avec la température (tout comme précédemment la largeur à mi-hauteur cf. M1214 sur la Fig. IV.11) toujours à cause de la dispersion des porteurs par les phonons.

Il y a donc, si l'on s'acharne à vouloir déduire une énergie d'activation de $\ln[I(1/T)]$, une surestimation E'_a de E_a (I ne pouvant d'ailleurs pas s'approcher par $\alpha \times e^{E'_a/kT}$, avec α constant, sur une plage trop étendue en température).

La détermination directe de l'énergie d'activation E_a s'obtient par l'analyse en température du temps de déclin des puits [Guri-92]. Ce que nous avons fait à la section suivante mais précisons auparavant ce à quoi il faut s'attendre en TRPL pour un puits quantique.

• Temps de déclin en fonction de la température

Avant d'en déduire E_a à haute température, abordons le comportement général de τ avec la température. A la différence des excitons 0D dans les boîtes quantiques, qui exhibent une durée de vie radiative constante sur la gamme basse température, on attend pour les excitons 2D dans un puits quantique une augmentation linéaire de τ_r avec la température [Feld-87]. En effet, seuls les excitons dont le vecteur d'onde dans le plan est inférieur à celui du photon allant être émis peuvent se recombiner radiativement : $k_{//X} < k_\gamma = \sqrt{(k_{//\gamma})^2 + k_{\perp\gamma}^2}$ (conservation du $k_{//}$). Si tel est le cas très proche du zéro absolu, où tous les excitons ont leur $k_{//} \approx 0$, cela n'est rapidement plus le cas avec l'augmentation de la température qui disperse – via les phonons acoustiques – la population d'excitons 2D vers des $k_{//}$ bien supérieurs à k_γ . Il faut alors attendre que ces excitons relaxent pour qu'ils puissent se recombiner radiativement (cf. Fig. IV.17). Ce mécanisme résulte en un allongement notable de leur durée de vie radiative qui croît alors linéairement avec la température en suivant l'équation suivante [Andr-91] :

$$\tau_r = \frac{\tau_0 kT}{E_{\text{cin.}}^X} \propto T$$

où τ_0 est la durée de vie radiative intrinsèque du puits à 0 K ($k_{//} = 0$), k la constante de Boltzmann et $E_{\text{cin.}}^X$ l'énergie cinétique maximale de l'exciton se recombinant radiativement :

$$E_{\text{cin.}}^X = \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2M}$$

avec \hbar la constante de Planck réduite, M la masse de l'exciton libre dans le puits ($M = m_e^* + m_{\text{hh-(001)}}^* = 0,255 m_e$) et $k_{//}$ qui est relié à l'énergie de luminescence du puits, E_{PL} , via :

$$\hbar k_{//} = n \frac{E_{\text{PL}}}{c}$$

où E_{PL} est vers 2,3 eV dans notre cas et où n est l'indice optique de l'échantillon ($\sqrt{\epsilon_r} \approx 3,2$). On en déduit une énergie $E_{\text{cin.}}^X$ de seulement 0,2 meV, cette faible valeur montre que pour les températures supérieures à 2 K ($E_{\text{cin.}}^X/k$) seule une petite fraction des excitons libres peuvent se recombiner radiativement (avec donc $1/\tau_r \ll 1/\tau_0$ i.e. un taux de recombinaison radiatif bien moindre qu'à 0 K).

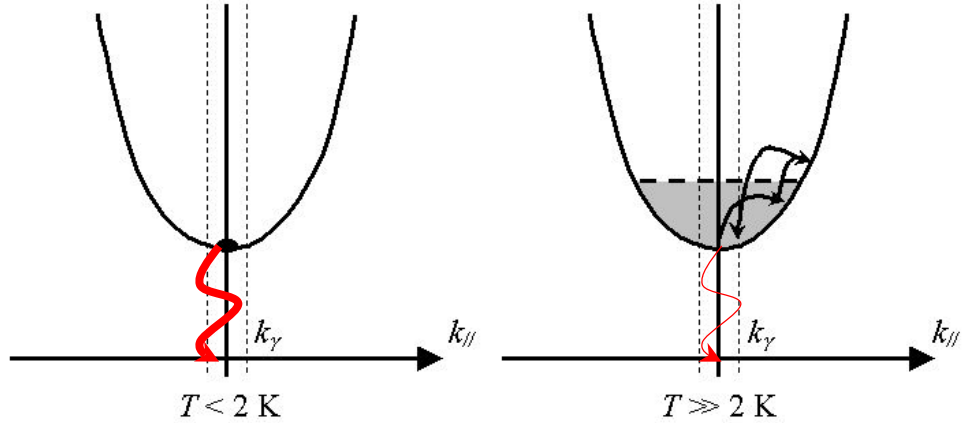


Fig. IV.17. Dispersion de la population des excitons 2D en température (k_γ est très petit car $nE/(\hbar c) \ll 2\pi/a$: première zone de Brillouin).

Dans la pratique les mesures se font toujours à des températures supérieures à 2 K, on s'attend donc, via $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$, à ce qu'en régime radiatif ($1/\tau_r \gg 1/\tau_{nr}$) le temps de déclin croisse linéairement avec la température ($\tau \approx \tau_r$). Il ne peut cependant croître ainsi indéfiniment ; au delà de T_0 le non-radiatif l'emporte et le temps de déclin devrait se mettre à décroître exponentiellement avec l'énergie d'activation E_a ($\tau \approx \tau_{nr} = \tau_{0nr}.e^{E_a/kT}$) cf. Fig. IV.18.

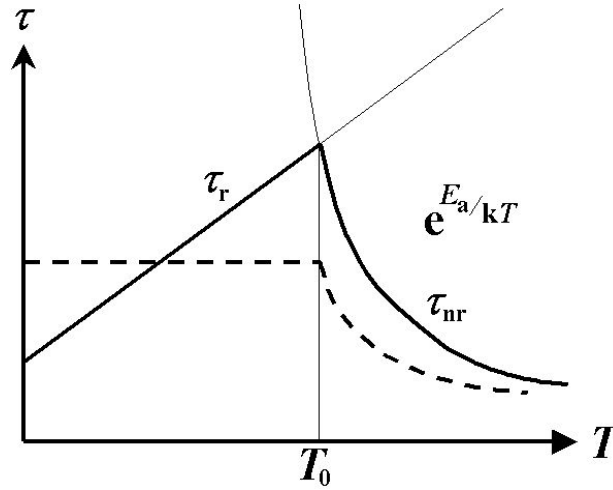


Fig. IV.18. Temps de déclin pour un puits quantique (en pointillés pour des boîtes).

Juste avant de passer aux temps de déclin τ mesurés en température sur nos puits, la Fig. IV.19 montre la PL résolue en temps de l'échantillon M1338 avec 30% de magnésium dans les barrières.

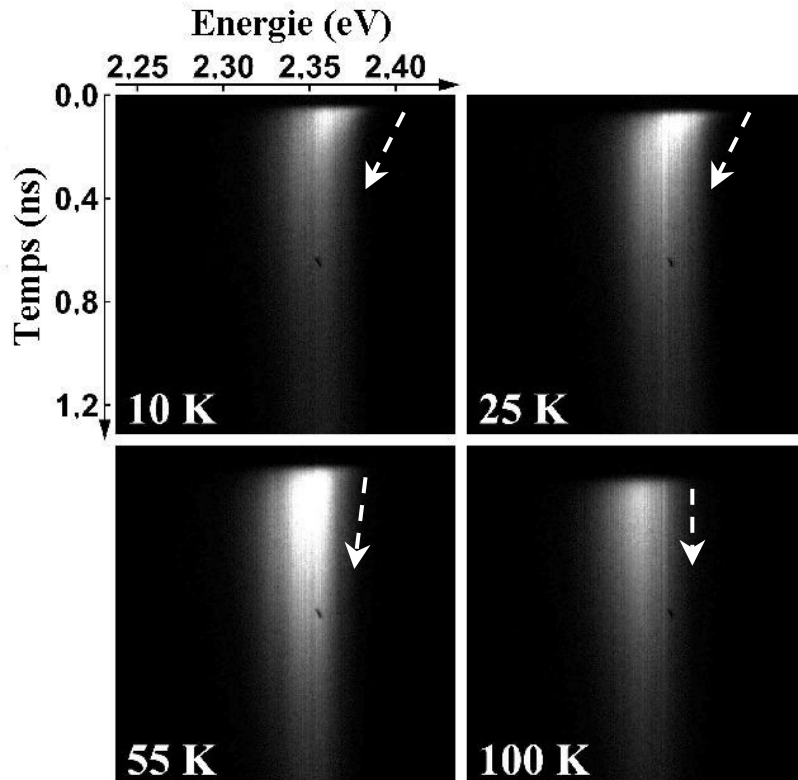


Fig. IV.19. Intensité résolue en temps et en énergie du puits fin de CdTe dans Zn_{0,7}Mg_{0,3}Te (M1338) en fonction de la température. L'asymétrie très prononcée à 10 et 25 K de la décroissance du signal sur sa portion haute énergie trahit le désordre d'alliage.

On voit nettement, Fig. IV.19, à 10 et 25 K le dépeuplement, juste après l'excitation, d'états à haute énergie qui trahissent la dispersion des niveaux localisés due au désordre d'alliage causé par le magnésium. Ce transfert massif de porteurs des hautes vers les basses énergies nous a justement empêché, pour les deux puits contenant du Mg, de remonter à leur temps de déclin sur la gamme [10-60 K]. Tel n'a en revanche pas été le cas sur le puits de CdTe/ZnTe cf. Fig. IV.20.

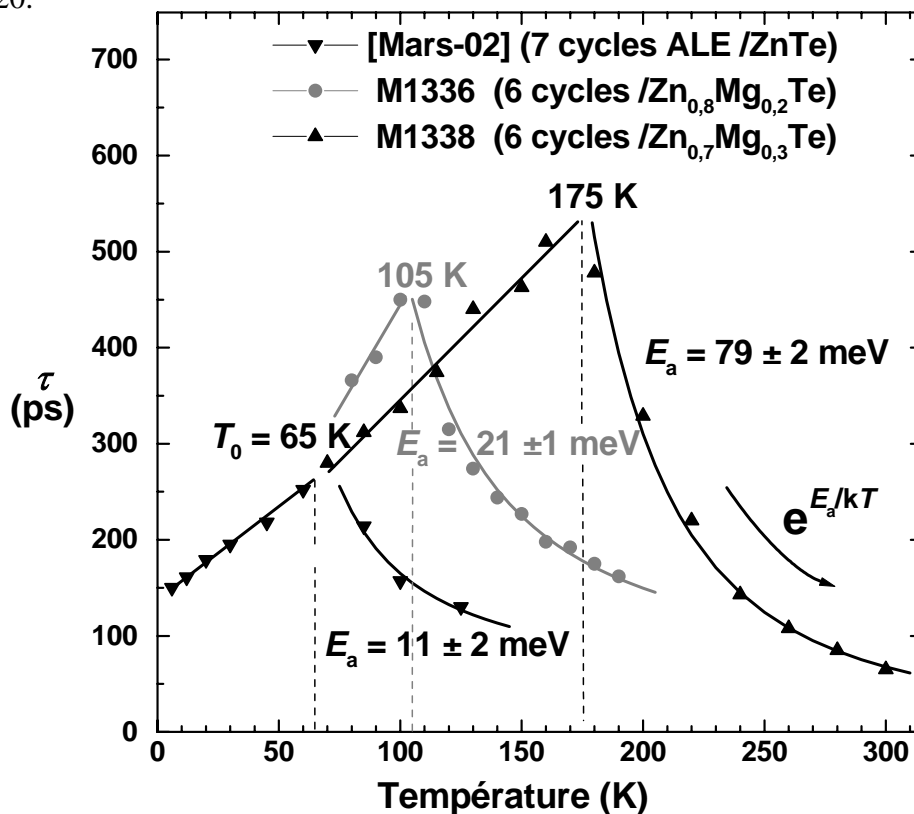


Fig. IV.20. Temps de déclin en fonction de la température pour les puits fins de CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe (fenêtre d'analyse de 4 meV, centrée sur le max. de la PL à 10 K puis suivant le gap du CdTe). Les fits respectivement linéaires (régime radiatif) et monoexponentiels décroissants (régime non radiatif) sont reportés en trait plein.

On voit, Fig. IV.20, que l'incorporation de magnésium dans les barrières a considérablement accru le domaine radiatif : sa limite supérieure T_0 passe de 65 K, sans Mg, à 105 K avec 20% de Mg et 175 K avec 30%, soit presque le triple. Ce dernier puits luminesce d'ailleurs avec du signal exploitable jusqu'à l'ambiante (N.B. la densité d'excitation est ici beaucoup plus forte –car impulsionnelle– que précédemment en PL). De la pente du temps de déclin du puits CdTe/ZnTe sur sa portion radiative [0~65 K] : $1,84 \pm 0,06$ ps.K⁻¹ (quasiment la même que pour le puits avec 30% de Mg), on déduit une durée de vie intrinsèque τ_0 de 4 ps (bien moindre que τ_r donc). C'est moitié moins que sur les puits GaAs [Deve-91], ce qui confirme l'efficacité recombinative des II-VI par rapport aux III-V.

On remonte enfin, sur la portion où le non radiatif prédomine ($T > T_0$), directement à l'énergie d'activation E_a liée à l'échappement thermique des trous. Cette énergie est d'autant plus forte qu'ils sont bien confinés. Alors qu'elle n'est que d'une dizaine de meV pour le CdTe/ZnTe (cette petite valeur étant due au très faible décalage des bandes de valence des deux binaires aggravé encore par l'étroitesse du puits cf. Fig. III.31), elle passe à une vingtaine de meV avec 20% de Mg et à 80 meV avec 30% grâce à un bien meilleur 'Valence Band Offset' (cf. chapitre III). Ceci confirme définitivement l'intérêt d'incorporer du magnésium dans les barrières afin d'améliorer la tenue en température.

IV.3. Boîtes quantiques CdTe dans Zn_{1-x}Mg_xTe induites grâce au Te amorphe

L'incorporation de magnésium dans les barrières –dont on vient de voir le bénéfice sur les propriétés radiatives– s'accompagne toutefois d'une diminution du désaccord de maille avec le CdTe qui oblige donc à en augmenter la quantité déposée si on veut encore induire la formation de boîtes. Nous allons, dans un premier temps, voir les conséquences de cette augmentation d'épaisseur (sans recours préalable au tellure amorphe) puis nous intéresser aux propriétés en température (PL, TRPL, μ PL) des boîtes CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe induites grâce au tellure amorphe.

IV.3.a. Propriétés optiques à basse température

- Évolution de l'énergie d'émission ('redshift')

La Fig. IV.21. montre la luminescence, à 4 K, de couches d'épaisseur croissante résultant de 13, 15, 18 et 21 cycles ALE de CdTe sur respectivement ZnTe (M1358, 5,2 MC de CdTe), Zn_{0,8}Mg_{0,2}Te (M1330, 6 MC), Zn_{0,7}Mg_{0,3}Te (M1338, 7,2 MC) et Zn_{0,6}Mg_{0,4}Te (M1339, 8,4 MC). Ces couches, toutes légèrement inférieures au seuil de relaxation plastique h_c^{MD} , ont été encapsulées directement i.e. sans dépôt-désorption de tellure amorphe.

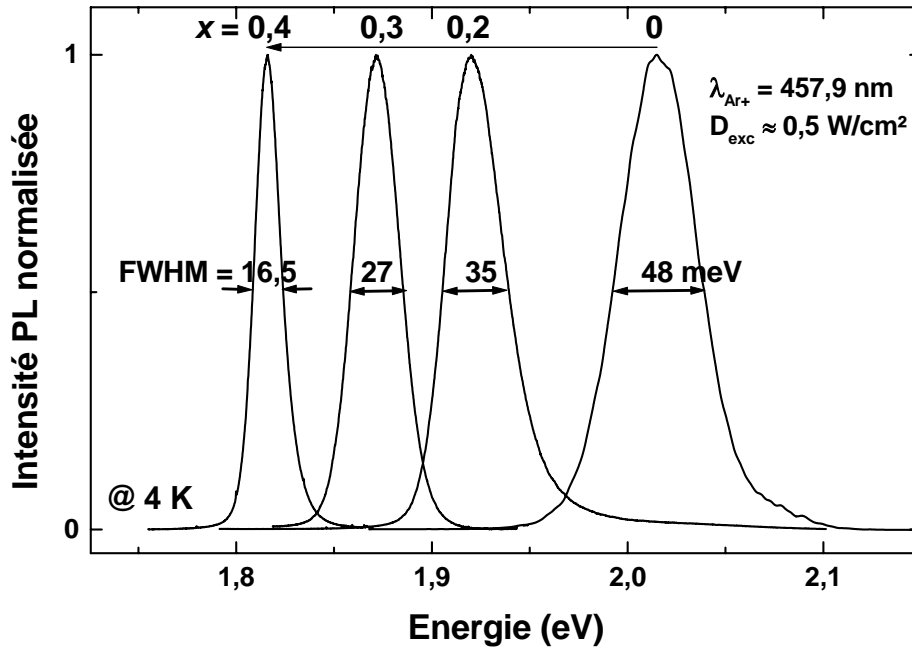


Fig. IV.21. Intensité PL normalisée des couches de CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe ($0 \leq x \leq 0,4$) encapsulées directement après dépôt du CdTe.

A cause de l'augmentation de l'épaisseur nominale déposée, le pic de PL est cette fois-ci décalé vers le rouge avec le taux de Mg ('redshift'). On remarque surtout que la largeur à mi-hauteur décroît progressivement : de 50 meV environ pour le CdTe sur ZnTe (cf. Fig. IV.5) jusqu'à 16 meV, soit trois fois moins, pour des barrières Zn_{0,6}Mg_{0,4}Te. Cette largeur de raie est plus proche de celle d'un puits (cf. M1214) que de boîtes dispersées en taille –comme l'analyse en temps résolu de la PL va d'ailleurs le confirmer–.

Le traitement au tellure amorphe apparaît donc *indispensable* pour induire la formation des boîtes sur Zn_{1-x}Mg_xTe.

- Boîtes CdTe/ZnMgTe induites grâce au tellure amorphe

La Fig. IV.22 montre la PL de l'échantillon jumeau de M1338 (30% de Mg) à savoir M1495 avec donc encore 18 cycles ALE de CdTe sur Zn_{0,7}Mg_{0,3}Te mais, cette fois-ci, dépôt-désorption du Te amorphe avant encapsulation (cf. ponctuation du RHEED Fig. III.40).

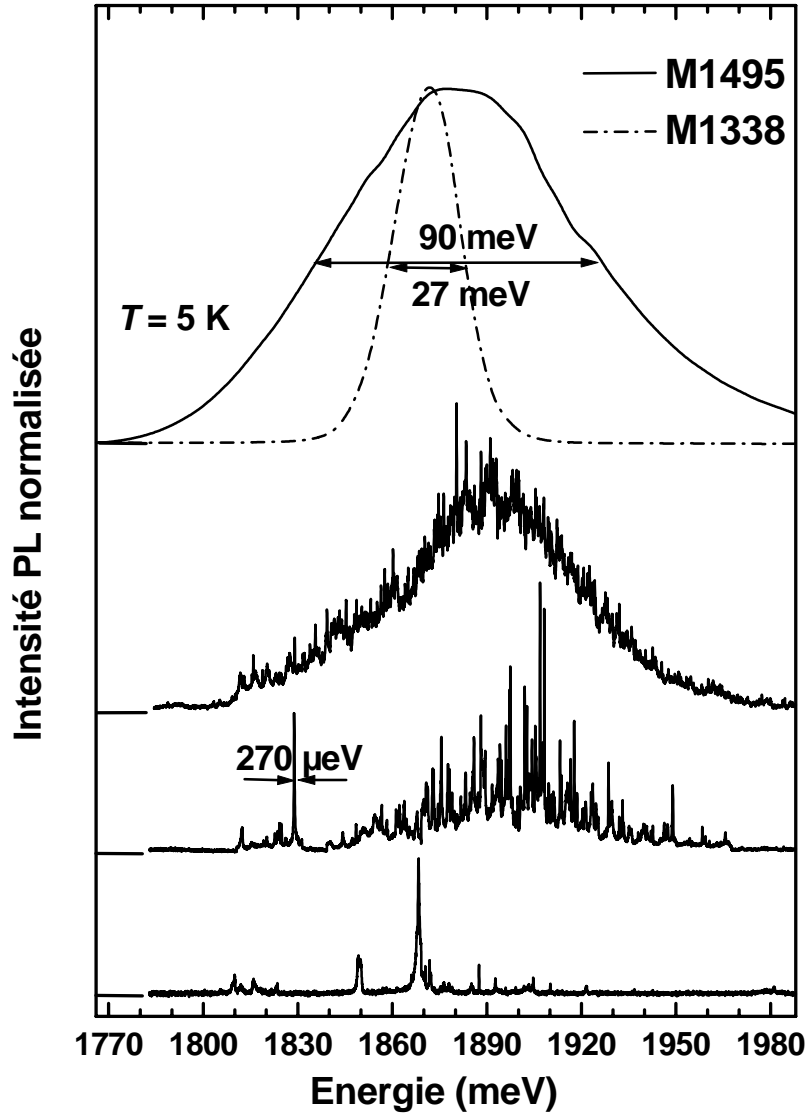


Fig. IV.22. PL à 5 K des boîtes résultant, après dépôt-désorption du tellure amorphe, de 18 cycles ALE (7,2 MC) de CdTe/Zn_{0,7}Mg_{0,3}Te (M1495). Le spectre en pointillés correspond à l'échantillon de même épaisseur de CdTe mais sans Te amorphe (M1338). Les spectres suivants proviennent encore de M1495, excité à travers des ouvertures décroissantes dans un masque opaque d'aluminium (μ PL mesurée par S. Moehl).

La distribution inhomogène en taille et composition des boîtes induites après Te amorphe se concrétise, Fig. IV.22, par l'élargissement considérable du pic de PL qui fait plus que tripler par rapport à celui de l'échantillon sans tellure. La microphotoluminescence permet de résoudre les raies discrètes des boîtes individuelles de M1495 en excitant et détectant la PL à travers une ouverture sub-micronique (la Fig. IV.22 l'illustre sur trois ouvertures dégressives). L'étude résolue en temps (TRPL) du comportement en température des deux échantillons M1495 et M1338, de même épaisseur nominale mais avec ou sans tellure, va nous renseigner définitivement sur leur dimensionnalité (0D ou 2D) et leur tenue en température.

IV.1.b. Étude en température

• Temps de déclin :

Le temps de déclin des deux précédents échantillons (avec/sans Te) est reporté en Fig. IV.23 :

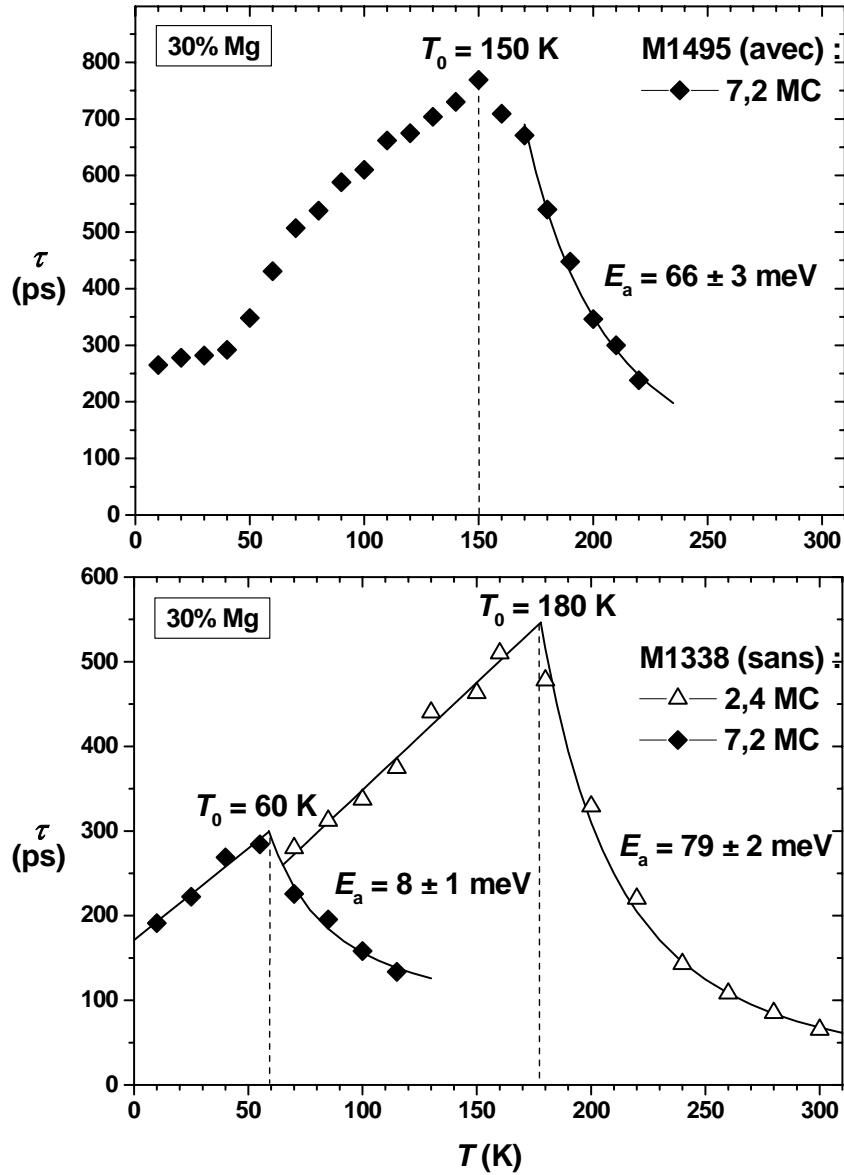


Fig. IV.23. Temps de déclin en fonction de la température des échantillons M1495 et M1338 respectivement avec et sans tellure amorphe avant l'encapsulation du puits épais de 7,2 MC. La fenêtre d'analyse est centrée sur le max. de la PL à 10 K et suit ensuite la variation du gap du CdTe. Les symboles pleins réfèrent aux couches CdTe de même épaisseur nominale (7,2 MC), les creux au puits fin de 2,4 MC étudié à la section précédente. Les traits pleins correspondent aux ajustements linéaire du régime radiatif et exponentiel du non radiatif.

Les évolutions du temps de déclin des deux couches (de même épaisseur nominale : 7,2 MC avec ou sans tellure amorphe) diffèrent radicalement : alors que M1495 exhibe jusqu'à 40 K une durée de vie constante, confirmant la présence d'excitons confinés dans les boîtes, M1338 a un comportement de puits quantique (excitons libres 2D) avec une augmentation linéaire de sa durée de vie. Ceci confirme l'induction de la transition SK grâce au tellure amorphe. On peut ainsi, à même épaisseur de CdTe, avoir soit un puits (excitons 2D), soit des boîtes (0D).

- **Puits (M1338 : 7,2 MC CdTe/ZnMgTe 30%)**

La survenue, sur le puits épais M1338 (7,2 MC), du régime non radiatif dès 60 K (cf. Fig. IV.23) trahit une dégradation de la qualité structurale de ce puits –dont on rappelle qu’il est tout proche de son seuil de relaxation plastique, donc très fortement contraint et peut-être même déjà relaxé par des dislocations. Néanmoins, tant que le seuil h_c^{MD} n’est pas franchi (8 MC environ sur Zn_{0,7}Mg_{0,3}Te), le puits ne devrait pas relaxer, ni encore moins à l’encapsulation dont on a vu, chapitre II, qu’elle réaugmente le seuil plastique (‘réimposer’ le paramètre de maille du tampon ‘soulageant’ la couche). Il est cependant un fait que, sur ce puits, le non-radiatif prédomine très vite.

Quant à l’énergie d’activation de seulement 8 meV à laquelle on remonte, elle ne correspond plus à l’échappement des trous du puits vers les barrières mais vers les plus proches niveaux recombinants (dislocations) ; E_a quantifie donc aussi la qualité cristalline du puits (E_a et T_0 sont reliés par la même relation pour les puits que pour les boîtes).

- **Boîtes (M1495 : Te ↑ sur 7,2 MC CdTe/ZnMgTe 30%)**

Sur la Fig. IV.24 sont reportés le temps de déclin de M1495 ainsi que son intensité intégrée en photoluminescence. La comparaison des deux avec la température va renseigner sur les mécanismes mis en jeu. M1495 montre en temps de déclin à basse température une durée de vie constante vers 250 ps (régime noté I, Fig.IV.24). Ceci correspond aux excitons 0D localisés par les boîtes.

Dans le même temps l’intensité intégrée diminue peu (le régime I est commun aux deux courbes). Le temps de déclin se met ensuite à croître assez fortement à partir de 40 K environ (régime noté II). Ce même phénomène a été observé, dès 20 K, sur des boîtes de CdTe/ZnTe [Tera-98] et à partir de 40~50 K sur des boîtes d’InAs/GaAs [Yu-96]. Le mécanisme impliqué est l’échappement thermique (‘*detrapping*’) des porteurs les moins bien confinés (trous) vers les premiers états délocalisés de la couche de mouillage via lesquels ils diffusent et, s’ils ne se

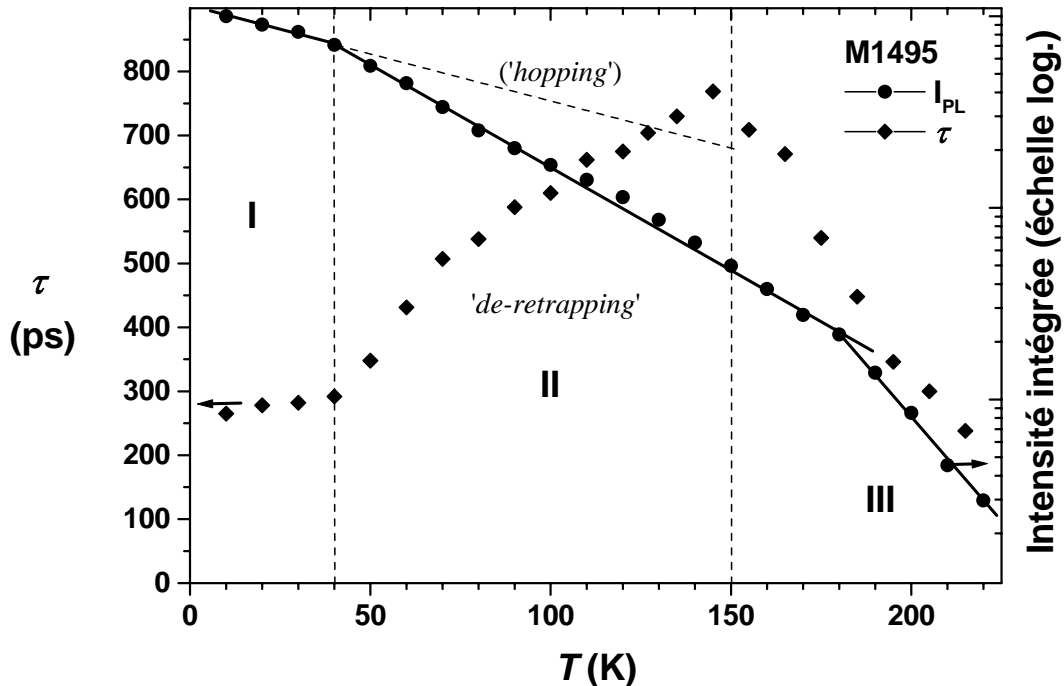


Fig. IV.24. Temps de déclin et intensité intégrée de M1495 en fonction de la température (les droites sont guidées à l’œil).

sont pas recombinés sur un défaut avant, ‘retombent’ dans d’autres boîtes (*‘retrapping’*) d’où une durée de vie qui augmente.

Cet *équilibre thermique* entre les boîtes et la couche de mouillage a été modélisé par Yang *et al.* et rend effectivement compte d’une augmentation du temps de déclin sur la luminescence des boîtes [Yang-97].

Il est à noter que la couche de mouillage se trouve, à cause de sa finesse, à beaucoup plus haute énergie que les boîtes ; il ne s’agit donc définitivement pas, Fig. IV.24, de la signature directe des excitons 2D dans celle-ci (le signal acquis en temps de déclin provenant des boîtes).

Dans le même temps, l’intensité de PL diminue fortement sur la gamme [40-180 K] (régime noté II Fig. IV.24) ; ceci est cohérent avec le mécanisme d’échappement des porteurs vers la couche de mouillage (2D). Les porteurs y diffusent en effet et donc leur probabilité d’être piégé par des centres non-radiatifs (défauts) est bien supérieure à s’ils étaient restés localisés. N.B. Au cas où il s’était agi de *‘hopping’* entre boîtes on ne se serait pas attendu à ce que l’intensité intégrée diminue autant (cf. Fig. IV.24 *‘hopping’* reporté en pointillés).

Enfin, autour de 150-180 K, on voit, tant en temps de déclin qu’en intensité intégrée, une diminution abrupte se produire (régime noté III, Fig. IV.24). Ceci est dû à la prédominance du régime non radiatif où cette fois-ci les porteurs (trous) s’échappent de la couche de mouillage et sont définitivement piégés dans le volume des barrières Zn_{0,7}Mg_{0,3}Te.

L’énergie d’activation, environ 66 meV, à laquelle on remonte grâce au temps de déclin (cf. Fig. IV.23) correspond à la barrières de potentiel que voient les trous. Cette énergie et la température seuil autour de 150 K sont analogues à celles du puits fin de 2,4 MC de CdTe avec des barrières de même composition (Zn_{0,7}Mg_{0,3}Te) avec respectivement 180 K et 80 meV (cf. Fig. IV.23, M1338).

Ceci illustre bien le fait qu’à température élevée la couche de mouillage se comporte comme un puits fin.

• Transfert entre boîtes

Le transfert entre boîtes via la couche de mouillage (régime II) a pu, grâce à la dextérité de micro-spectroscopiste de Sebastian Moehl, être observé en température toujours sur l’échantillon M1495, recouvert cette fois-ci d’un masque percé d’ouvertures lithographiées.

On constate sur la Fig. IV.25 qu’entre le spectre mesuré à 5 K et celui à 85 K, les raies d’émission des boîtes à haute énergie ont disparu tandis que celles à basse énergie subsistent (avec un élargissement dû au couplage avec les phonons [Beso-01B]). Ceci suggère très fortement un transfert des excitons entre les boîtes avec la température.

Les deux boîtes notées HE (*‘High Energy’*) et LE (*‘low’*) du flanc haute énergie, ont pu être *simultanément* étudiées en température. Le suivi de leur intensité intégrée avec la température va permettre de mettre clairement en évidence le transfert des porteurs entre boîtes et de voir à partir de quelle température ce transfert commence.

On voit, Fig. IV.26, que l’intensité intégrée des deux boîtes est constante jusqu’à 30 K ; il n’y a donc pas de *‘hopping’* entre boîtes. Au delà de 30 K, alors que la boîte haute énergie HE perd de son intensité (ce qui s’ajuste par une relation d’Arrhénius), sa voisine à basse énergie voit son intensité augmenter ; il y a donc bien transfert entre les deux boîtes : de la boîte haute énergie HE (*‘detrapping’*) vers la basse LE (*‘retrapping’*). Ce transfert peut se modéliser simplement dans l’équation bilan de la boîte LE par l’ajout d’une source g de porteurs (en provenance de HE) activée thermiquement : $g(T) \propto e^{-E_t/kT}$ avec E_t pour énergie caractéristique de ce transfert.

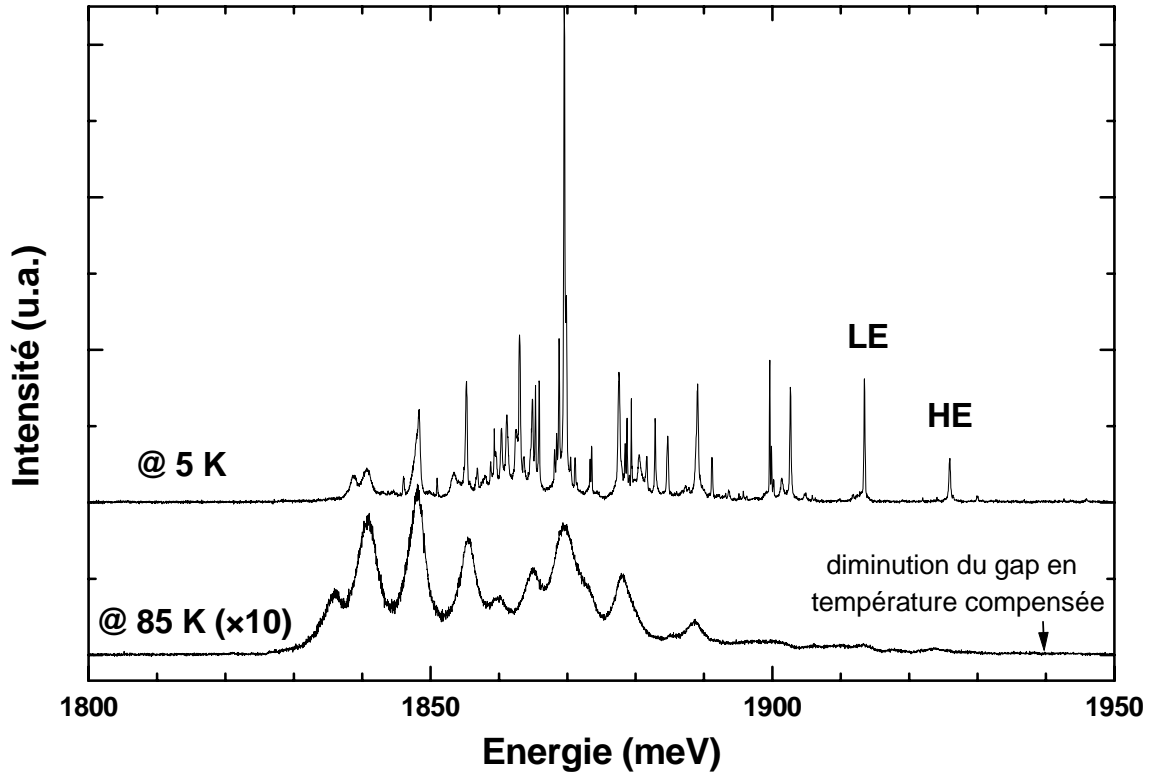


Fig. IV.25. Boîtes uniques de CdTe dans Zn_{0,7}Mg_{0,3}Te (M1495) à 5 puis 85 K (courtoisie de S. Moehl).

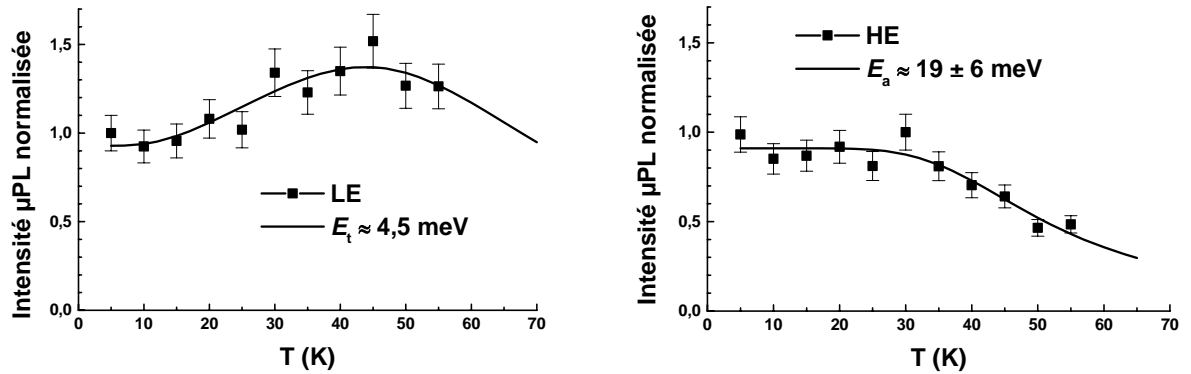


Fig. IV.26. Intensité intégrée des boîtes HE et LE enregistrées simultanément en fonction de la température (M1495) –données acquises par S. Moehl–.

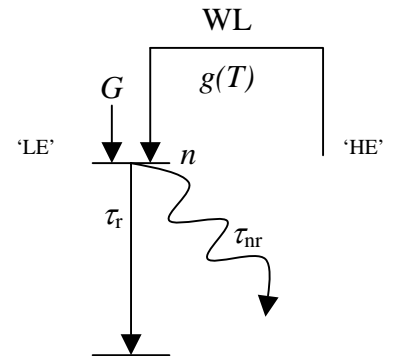
On obtient alors le bilan (avec n la population d'excitons et G le taux de génération des porteurs) :

$$dn/dt = G + g(T) - n/\tau$$

en régime stationnaire ($dn/dt = 0$), on obtient alors l'intensité :

$$I_{LE} = \frac{I_0 + D \times e^{-E_t/kT}}{1 + C \times e^{-E_a/kT}}$$

formule par laquelle l'intensité de LE est ajustée sur la Fig. IV.26.



On trouve, Fig. IV.26, une énergie E_t entre 4 et 5 meV pour le transfert soit une température (via kT) entre 45 et 60 K. Cette température est cohérente avec celle observée en temps de déclin vers 40 K pour le transfert entre boîtes via la couche de mouillage (cf. Fig. IV.24).

Quant à l'énergie E_a de 'detrapping' de la boîte haute énergie, elle reste, Fig. IV.26, du même ordre que celle observée en temps de déclin sur l'échantillon sans magnésium dans ses barrières (M1388 cf. Fig. IV.27).

Notre interprétation en est la suivante : si le magnésium a certes nettement augmenté le confinement des trous entre le CdTe et les barrières ZnMgTe (suivant l'axe de croissance donc), la morphologie des boîtes n'a, elle, pas spécialement changé ; en particulier le continuum des états délocalisés de la couche de mouillage est toujours aussi proche des états discrets des boîtes (cf. Fig. IV.28). C'est vers ces états délocalisés que les boîtes perdent en premier leurs trous ; trous qui vont soit aller se piéger directement dans les barrières (cas du ZnTe), soit être recapturés via la couche de mouillage par les boîtes à plus basse énergie (cas du ZnMgTe).

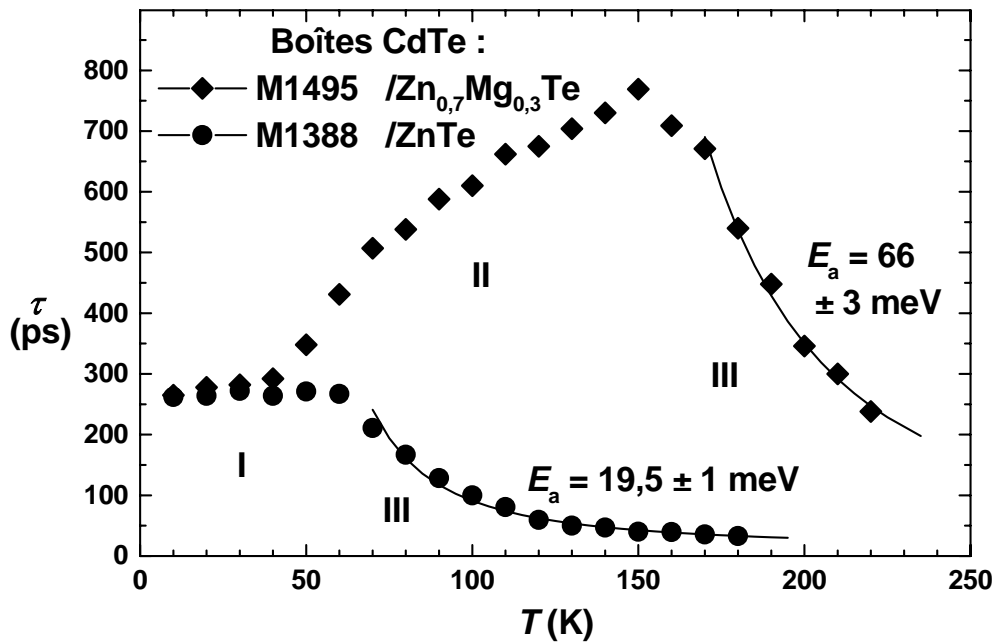


Fig. IV.27. Temps de déclin en fonction de la température des échantillons 'boîtes' CdTe : avec des barrières ZnTe (M1388) ou ZnMgTe (M1495).

Les barrières ZnMgTe opposent donc un potentiel qui force les trous à rester dans la couche active de CdTe où les boîtes sont en équilibre thermique avec leur couche de mouillage.

Conclusion

Cette étude des propriétés optiques des boîtes et puits quantiques nous a permis de mettre en évidence à la fois les effets liés à la dimensionnalité des systèmes (0D ou 2D) et ceux liés à l'incorporation du Mg.

En particulier l'incorporation du Mg dans des puits fins de CdTe/ZnMgTe conduit à basse température à une certaine localisation des excitons dans les puits. Cette localisation a été interprétée en terme de désordre d'alliage tant dans les barrières que dans les puits, mettant ainsi en évidence la présence de Mg dans les puits due à l'interdiffusion entre les cations.

Cette population d'excitons localisés se délocalise progressivement dès les très basses températures avant de devenir 'libre' et de présenter un comportement typique d'excitons bidimensionnels à plus haute température. L'incorporation de Mg prend alors tout son sens puisqu'elle permet d'étendre le régime radiatif jusqu'à 175 K et d'augmenter l'énergie d'activation des recombinaisons non radiatives jusqu'à 80 meV.

L'étude optique des boîtes CdTe dans des barrières ZnMgTe nous a permis ensuite de discuter en détail les différentes énergies d'activation qui permettent de caractériser la perte d'efficacité des boîtes quand la température augmente. Nous avons ainsi montré que plutôt que de considérer l'énergie déduite de la chute de l'intensité intégrée, c'est celle obtenue à partir de l'analyse du temps de déclin qui rend le mieux compte des processus non radiatifs. Le principal mécanisme non radiatif est ainsi attribué, à haute température, à l'échappement des porteurs (trous) dans les barrières. Mais, entre ce régime à haute température et le régime à basse température où les porteurs restent bien confinés dans les boîtes, l'analyse à la fois de l'évolution du temps de déclin des boîtes et de l'intensité de quelques boîtes isolées a mis en évidence un régime intermédiaire de température où les porteurs peuvent transférer entre les boîtes via la couche de mouillage. Nous avons ainsi pu évaluer l'énergie d'activation de transfert à 4~5 meV. Ces résultats montrent qu'en matière de tenue en température une amélioration consistera à repousser très haut en énergie les états délocalisés de la couche de mouillage... voire de la supprimer (mode Volmer-Weber du CdTe/ZnSe ? $\Delta a/a = -12,5\%$!).

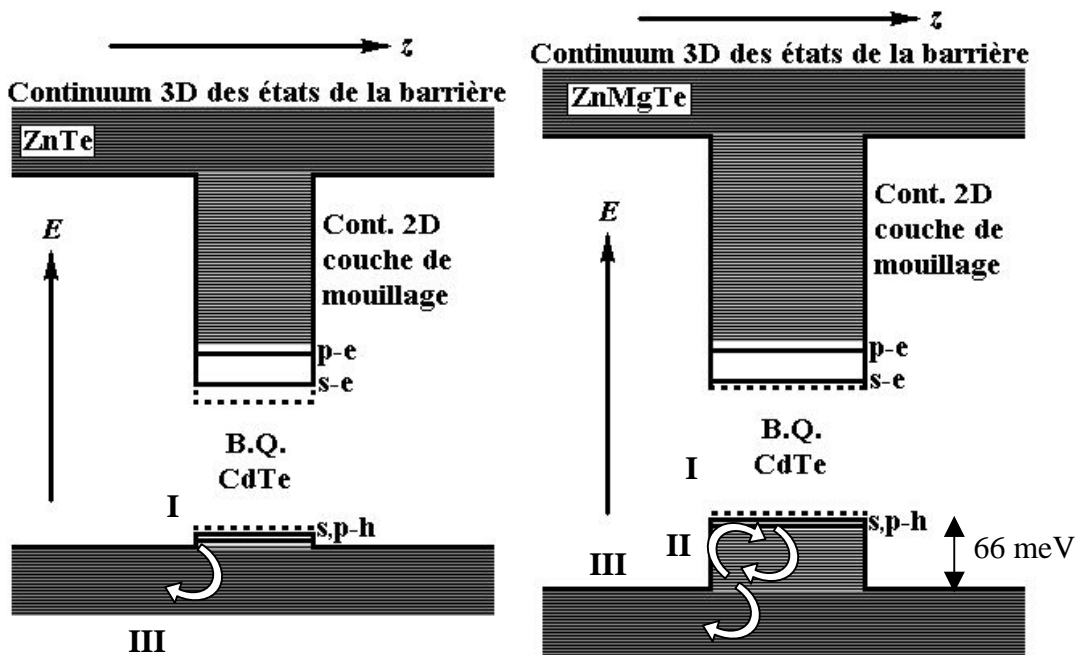


Fig. IV.28. Bilan de l'incorporation du Mg dans les barrières des boîtes.

Références bibliographiques du chapitre IV

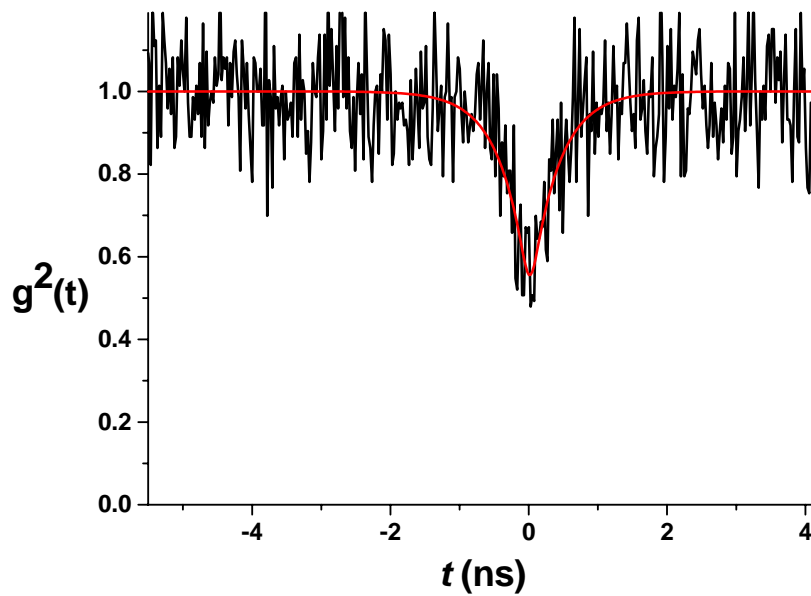
- [Andr-91] L.C. Andreani, «*Radiative lifetime of free excitons in quantum wells*», Sol. Stat. Comm. 77 (1991) 641-645.
- [Beso-00] L. Besombes, L. Marsal, K. Kheng, T. Charvolin, Le Si Dang, A. Wasiela, H. Mariette, «*Fine structure of the exciton in a single asymmetric CdTe quantum dot*», J. Cryst. Growth 214/215 (2000) 742-746.
- [Beso-01] L. Besombes, «*Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (9 octobre 2001).
- [Beso-01B] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, H. Mariette, «*Acoustic phonon broadening mechanism in single quantum dot emission*», Phys. Rev. B 63 (2001) 155307-1~5.
- [Cibe-90] J. Cibert, Y. Gobil, Le Si Dang, S. Tatarenko, G. Feuillet, P. H. Jouneau, K. Saminadayar, «*Critical thickness in epitaxial CdTe/ZnTe*», Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 292-294.
- [Deve-91] B. Deveaud, F. Clérot, N. Roy, K. Satzke, B. Sermage, D.S. Katzer, «*Enhanced radiative recombination of free excitons in GaAs quantum wells*», Phys. Rev. Lett 67 (1991) 2355-2358.
- [Feld-87] J. Feldmann, G. Peter, E.O. Göbel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, R.J. Elliott, «*Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells*», Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 2337-2340.
- [Godl-00] M. Godlewski, R. Narkowicz, T. Wojtowicz, J.P. Bergman, B. Monemar, «*Quasi-zero-dimensional excitons in quantum well structures of CdTe/CdMnTe*», J. Cryst. Growth 214-215 (2000) 420-423.
- [Guri-92] M. Gurioli, J. Martinez-Pastor, M. Colocci, C. Deparis, B. Chastaingt, J. Massies, «*Thermal escape of carriers out of GaAs/AlGaAs quantum well structures*», Phys. Rev. B 46 (1992) 6922-6927.
- [Guto-97] J. Gutowski, P. Bäume, K. Hauke, «*Free and bound exciton binding energies in widegap II-VIs*», 'Properties of wide bandgap II-VI semiconductors' EMIS Datareviews Series from INSPEC, 17 (1997) 134-147.
- [Karc-99] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, J. Kossut, «*Photoluminescence study of CdTe/ZnTe self-assembled quantum dots*», Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3011-3013.
- [Kopf-91] R.F. Kopf, E.F. Schubert, T.D. Harris, R.S. Becker, «*Photoluminescence of GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy with growth interruptions*» Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 631-633.

- [Kümm-98] T. Kümmell, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, K. Leonardi, D. Hommel, H. Selke, «*Single zero-dimensional excitons in CdSe/ZnSe nanostructures*» Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3105-3107.
- [Lowi-96] M. Lowisch, M. Rabe, B. Stegermann, F. Henneberger, M. Grundmann, V. Türck, D. Bimberg, «*Zero-dimensional excitons in (Zn,Cd)Se quantum structures*» Phys. Rev. B 54 (1996) R11074-11077.
- [Mars-01] L. Marsal, «*Élaboration et caractérisation de nanostructures auto-organisées de semiconducteurs II-VI*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (28 mars 2001).
- [Mars-02] L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, K. Kheng, A. Wasiela, B. Gilles, J.-L. Rouvière, H. Mariette, «*Zero-dimensional excitons in CdTe/ZnTe nanostructures*», J. Appl. Phys. 91 (2002) 4936-4943.
- [Päss-99] R. Pässler, «*Parameter sets due to fittings of the temperature dependencies of fundamental bandgaps in semiconductors*», phys. stat. sol. (b) 216 (1999) 975-1007.
- [Pass-02] T. Passow, K. Leonardi, H. Heinke, D. Hommel, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, J. Seufert, G. Bacher, A. Forchel, «*Quantum dot formation by segregation enhanced CdSe reorganization*», J. Appl. Phys. 92 (2002) 6546-6551.
- [Schu-84] E.F. Schubert, E.O. Göbel, Y. Horikoshi, K. Ploog, H.J. Queisser, «*Alloy broadening in photoluminescence spectra of AlGaAs*», Phys. Rev. B 30 (1984) 813-820.
- [Tera-98] Y. Terai, S. Kuroda, K. Takita, T. Okuno, Y. Masumoto, «*Zero-dimensional excitonic properties of self-organized quantum dots of CdTe grown by molecular beam epitaxy*», Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3757.
- [Wei-98] S.-H. Wei, A. Zunger, «*Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors : Chemical trends and the role of cation d orbitals*», Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2011-2013.
- [Xin-96] S.H. Xin, P.D. Wang, Aie Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J.L. Merz, J.K. Furdyna, «*Formation of self-assembling CdSe quantum dots on ZnSe by molecular beam epitaxy*», Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3884-3886.
- [Yang-97] W. Yang, R.R. Lowe-Webb, H. Lee, P.C. Sercel, «*Effect of carrier emission and retrapping on luminescence time decays in InAs/GaAs quantum dots*», Phys. Rev. B 56 (1997) 13314-13320.
- [Yu-96] H. Yu, S. Lycett, C. Roberts, R. Murray, «*Time resolved study of self-assembled InAs quantum dots*» Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 4087-4089.



Chapitre V

Perspectives



Mesure d'autocorrélation sur M1388 : le creux marque l'émission discrète de photons, expérience réalisée par C. Couteau et S. Moehl.

Chapitre V. Perspectives

–M1507–

V.1. CdTe/ZnTe-(111)_{Te}

Jusqu'à maintenant seule l'orientation (001), de loin la plus répandue, a été étudiée pour la relaxation du CdTe/ZnTe ; il est toutefois intéressant de voir ce qui se passe sur la (111). On s'attend en effet à quelques différences, en particulier à cause de l'augmentation de la rigidité de la couche de CdTe orientée (111) ; son module d'Young sous contrainte biaxiale est en effet doublé par rapport à l'orientation (001) :

$$M_{\text{CdTe-(111)}} = 74,4 \text{ GPa} > M_{\text{CdTe-(001)}} = 39,2 \text{ GPa}$$

– $M_{(111)} > M_{(001)}$ pour tous les semiconducteurs, cf. annexe élasticité–.

A épaisseur h croissante, le double d'énergie élastique s'emmagasinant (via E en $M(\Delta a/a)^2 h$), on s'attend donc à ce que la relaxation des contraintes –plastique ou élastique– soit plus *précoce* pour l'orientation (111) que pour la (001). C'est ce qui a pu être étudié *in situ* grâce au RHEED.

Faute de substrats commerciaux ZnTe orientés (111), un substrat CdTe-(111) a dû être utilisé (éch. M1507). Les substrats {111} sont soit terminés cations (Cd) : (111)_{Cd}, soit anions (Te) : (–1–1–1)_{Te} ; c'est ce dernier qui a été retenu, imposant pour les conditions de croissance un excès de Te et non plus métallique. Après une couche tampon CdTe sous excès de Te ($T_S = 330^\circ\text{C}$), une couche épaisse (donc relaxée) de ZnTe a été épitaxiée ($T_S = 400^\circ\text{C}$) ; c'est sur cette dernière, lissée sous Te à $T_S = 430^\circ\text{C}$, que la couche de CdTe a été déposée à $T_S = 330^\circ\text{C}$ et à vitesse lente (étalonnée à 0,1 MC/s sur témoin 'T100') :

- une première fois sous excès Cd 4:1 puis, après désorption et reprise du ZnTe (+ lissage),
- une deuxième fois sous excès Te, toujours 4:1.

Les deux excès s'étant avérés avoir des conséquences bien distinctes, l'expérience a été réitérée une seconde fois et ses résultats reproduits. Les diagrammes et intensités RHEED correspondants sont les suivants :

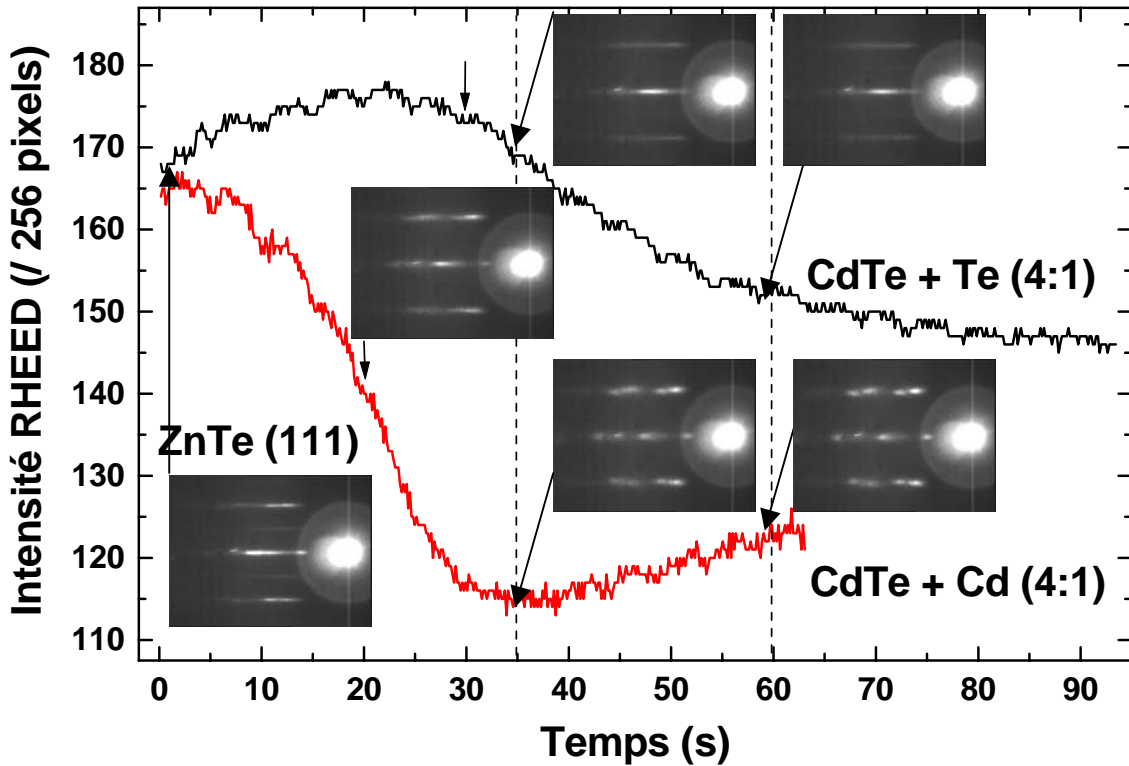


Fig.V.1. Relaxation du CdTe/ZnTe-(111)_{Te} plastique sous excès de Te, élastique sous Cd.

Il ressort que :

- sous Te, le RHEED reste 2D : la surface relaxe *plastiquement* au bout de 30 s environ (durée au bout de laquelle le RHEED commence à décroître en intensité) soit ≈ 3 MC,
- sous Cd, le RHEED se ponctue* : la surface relaxe *élastiquement* et *plus précocement* : au bout de seulement 20 s environ, soit environ 2 MC.

C'est donc le cadmium, dans ce cas précis d'orientation (111) terminée tellure, qui a permis d'induire, *pendant* la croissance cette fois-ci, la transition 2D/3D !

Le système CdTe/ZnTe-(111)_{Te} apparaît comme le *dual* du CdTe/ZnTe-(001) :

$\Delta\gamma$ (via notre modèle)	Cd (meV/Å ²)	Te (meV/Å ²)
CdTe/ZnTe-(111) _{Te}	5 SK-spontané	10
CdTe/ZnTe-(001)	10	5 SK-induit

Tableau V.1. Dualité (111)-(001) vis-à-vis du Cd et du Te (cf. Fig. V.2.).

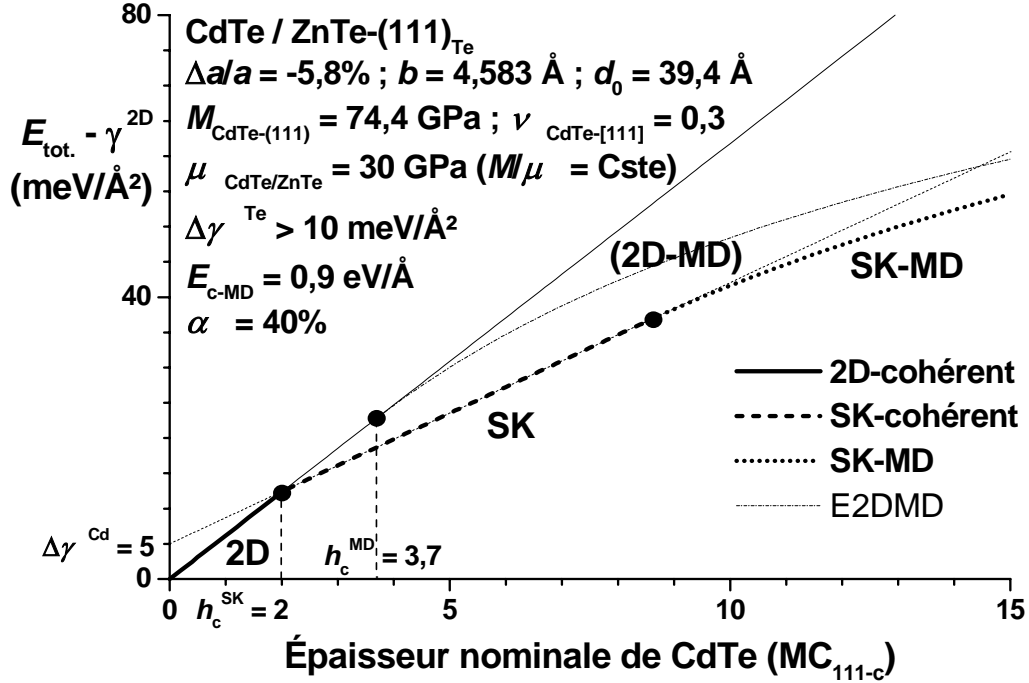


Fig. V.2. Relaxation du CdTe/ZnTe-(111)_{Te} via notre modèle. Seuls les $\Delta\gamma$ ont été ajustés pour rendre compte de l'élastique vers 2 MC sous excès Cd et de la plastique vers 4 MC sous Te.

Le CdTe est deux fois plus rigide (pente plus raide Fig. V.2) ; l'énergie de formation des défauts a été augmentée en conséquence (la valeur de $E_{c-MD} = E_{MD}(h_c^{MD}) \approx 0,9 \text{ eV/Å}$ se déduit des seuls b , ν et μ où M/μ est pris constant). Cette augmentation de E_{c-MD} doit rendre compte de mécanismes de relaxation très différents pour l'orientation (111) que pour la (001).

Cette étude expérimentale nécessite d'être poursuivie ; elle ouvre des perspectives intéressantes vers la réalisation de boîtes CdTe orientées suivant l'axe polaire 111 c'est-à-dire subissant un fort champ piézoélectrique induit par les contraintes.

* le dédoublement des taches de Bragg doit incomber au fait que le substrat (111) ait été pris nominal et non légèrement désorienté or sur substrat nominal les fautes d'empilement sont fréquentes tandis que sur substrat volontairement désorienté les marches moléculaires imposent un ordre latéral qui prévient la formation de ces défauts.

V.2. Projet ‘*photon-rouge*’ – M1401-M1402, (M1494) M1498-M1499 –

V.2.a. Microcavités ‘*photon-rouge*’

Il s’agit d’insérer un plan de boîtes émettrices CdTe dans un résonateur optique Fabry-Pérot centré sur une longueur d’onde λ_{FP} justement choisie dans la gamme d’émission des boîtes –dans le rouge pour CdTe– afin de n’exalter la luminescence que des *boîtes couplées au mode de la cavité* (effet Purcell, 1946) voire d’une seule boîte après gravure d’un micropilier (sélection spectrale + spatiale cf. Fig. V.3) [Géra-98].

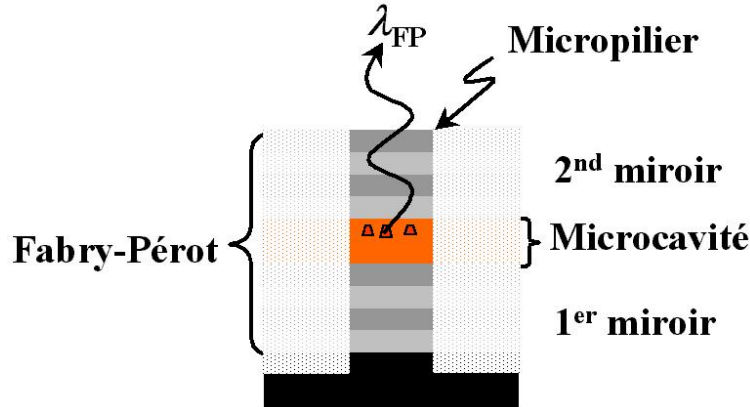


Fig. V.3. Microcavité gravée pour former un micropilier dans lequel ne subsiste plus qu’une boîte émettant à la longueur d’onde $\lambda_X = \lambda_{FP}$ (N.B. l’émission est en plus directionnelle).

Dans un tel dispositif, l’unique boîte exaltée ne va émettre, lorsqu’elle est excitée par une impulsion laser, qu’un *seul photon* à la longueur d’onde *précise* λ_X de recombinaison de sa dernière paire électron-trou [Géra-99] (N.B. tant qu’il en reste ne serait-ce que deux, la recombinaison de l’avant dernière paire se fait à $\lambda_{X2} \neq \lambda_X$ cf. Fig. V.4) : c’est l’*émetteur à photon unique*, déjà réalisé avec les boîtes InAs (dans l’infrarouge) [Géra-98]. L’intérêt de le réaliser avec les boîtes II-VI (CdTe dans le rouge, CdSe dans le bleu) réside, outre dans la longueur d’onde, dans une meilleure séparation spectrale entre X et X_2 (grâce aux interactions coulombiennes plus fortes) ; cet écart passe de 1~2 meV pour InAs/GaAs à la dizaine de meV pour CdTe/ZnTe [Beso-01] et la vingtaine pour CdSe/ZnSe, ce qui doit permettre de pouvoir utiliser un tel dispositif à température supérieure (X et X_2 se recouvrant moins tôt) [Seba-02].

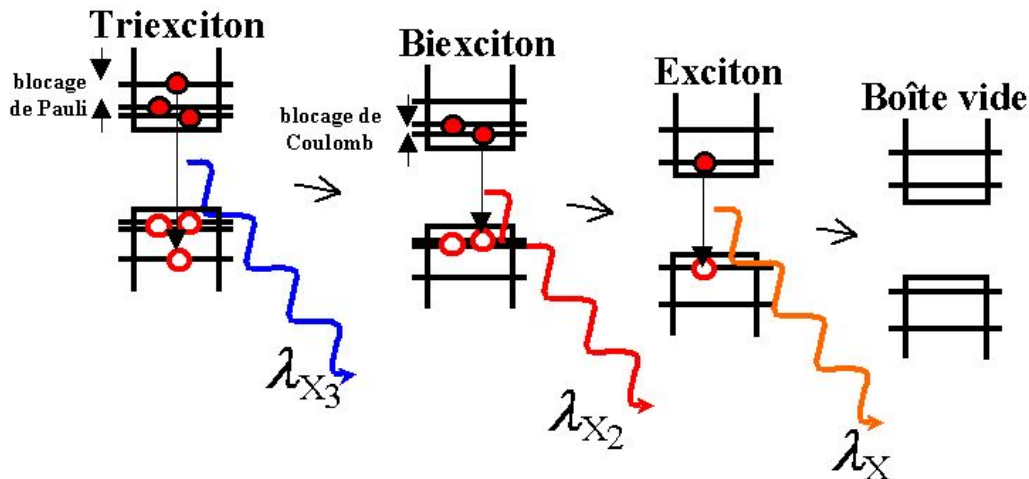


Fig. V.4. Principe de l’émetteur à photon unique : cascade radiative après impulsion laser.

V.2.b. Croissance des microcavités monolithiques II-VI

De part leur principe (empilement interférentiel de couches minces), leur croissance est extrêmement délicate et requière à la fois :

- une excellente connaissance des indices optiques $n(\lambda)$ des couches,
- le contrôle ultime des épaisseurs h épitaxiées, puisque c'est le produit $n(\lambda) \times h$, l'épaisseur optique, qui doit valoir un quart de la longueur d'onde de centrage λ ,
- la qualité des interfaces (miroirs cohérents autant que possible),
- le bon ordonnancement de l'ensemble des couches puisque le Fabry-Pérot se compose de deux miroirs interférentiels quart d'onde enchâssant une cavité demi-onde dans laquelle le plan de boîtes CdTe doit être inséré à un des ventres du champ électromagnétique afin d'effectivement coupler les excitons OD au mode de la cavité (cf. Fig. V.5).

Cette structure ne tolère pas la moindre erreur ; qu'une seule des précédentes conditions ne soit pas remplie et c'est l'échec quasi-assuré.

C'est R. André qui, au laboratoire, a brillamment développé la filière microcavités avec la réalisation, à notre connaissance, des seules microcavités monolithiques concluantes à base de tellurures [Müll-00], [Saba-01].

- Miroirs :

Les miroirs interférentiels (miroirs de Bragg, DBR '*Distributed-Bragg Reflectors*') consistent en un empilement de couches 'quart d'onde' d'alternativement haut (H) et bas (B) indice : 'HBHBH' noté 'M q ' ($q = 5$ ici). La réflectivité R d'un tel miroir avec l'air ($n = 1$) vaut (autour de la longueur d'onde λ) :

$$R \approx \left(\frac{1-Y}{1+Y} \right)^2$$

où Y est l'admittance de l'empilement (à absorption négligée) :

$$Y = \frac{n_H^{q+1}}{n_S \cdot n_B^{q-1}} \text{ si } q \text{ est impair (} n_S \text{ est l'indice du substrat),}$$

$$Y = n_S \left(\frac{n_H}{n_B} \right)^q \text{ sinon.}$$

La réflectivité croît avec le nombre de couches (et est d'ailleurs maximum après un nombre impair). La différence d'indice entre les couches H et B doit être la plus grande possible tout en satisfaisant à la cohérence cristalline du miroir II-VI. Le meilleur *compromis* trouvé (merci Régis) est l'alternance des ternaires Cd_{0,75}Mn_{0,25}Te (H), Cd_{0,4}Mg_{0,6}Te (B) qui sont accordés en paramètre de maille mais qui, en contrepartie, ne présentent pas une différence d'indice bien forte d'où un grand nombre de couches requises.

Pour la microcavité M1402 ($\lambda_{FP} = 613,6$ nm, 2021 meV) à base de boîtes CdTe/ZnTe émettant vers 2 eV, il a toutefois fallu proscrire le Mn de la structure (les ions Mn²⁺ émettant aussi vers 2 eV), d'où des miroirs de Bragg quaternaire-ternaire : Cd_{0,63}Zn_{0,04}Mg_{0,33}Te (H), Cd_{0,4}Mg_{0,6}Te (B) encore en accord de maille (mais avec une différence d'indice encore moins bonne qu'auparavant cf. Tableau V.2).

En revanche, pour la microcavité M1498 ($\lambda_{FP} = 677$ nm, 1831 meV) à base de boîtes CdTe/Zn_{0,7}Mg_{0,3}Te émettant donc plus bas, vers 1,9 eV, l'empilement Cd_{0,75}Mn_{0,25}Te (2,974), Cd_{0,4}Mg_{0,6}Te (2,536) a pu être réinstauré.

	M1402	M1498
λ	613,6 nm (2'021 meV)	677 nm (1'831 meV)
n Tampon h	2,582 $\text{Cd}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Te}$ 5'000 Å	2,974 $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Te}$ 6'000 Å
Indice H $\lambda/4n$	2,847 $\text{Cd}_{0,63}\text{Zn}_{0,04}\text{Mg}_{0,33}\text{Te}$ 539 Å	2,974 $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Te}$ 569 Å
Indice B $\lambda/4n$	2,582 $\text{Cd}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Te}$ 594 Å	2,536 $\text{Cd}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Te}$ 668 Å
Miroir Mq	HBH...HBH = M49 : $R \approx 98,8\%$	HBH...HBH = M39 : $R \approx 99,7\%$

Tableau V.2. Miroir de Bragg accordé en maille avec le tampon ($a = 6,444$ Å).

- Cavité :

L'épaisseur optique des cavités ZnTe ($n = 3,017$; M1402) et $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Te}$ ($n = 2,729$; M1498) fait un nombre entier de $\lambda/2$ (noté H'H') de sorte que l'ensemble {miroirs ; cavité} transmette effectivement la longueur d'onde λ : l'empilement (HB...BH)H'H'(HB...BH) se ramène, de proche en proche, à HBBH puis HH soit une couche 'demie-onde' $\lambda/2$ qui transmet la longueur d'onde λ , d'où un 'trou' dans le spectre en réflectivité cf. Fig. V.6.

La qualité structurale se dégrade toutefois au début de la croissance de la cavité ; jusque-là le 1^{er} miroir de Bragg était resté cohérent sur la couche tampon or son désaccord de maille avec ZnTe, resp. $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Te}$, est important (plusieurs %), de sorte que la cavité relaxe plastiquement à l'interface avec le miroir et il n'est pas superflu d'avoir une couche relaxée épaisse de $5\lambda/(4n)$ afin qu'elle retrouve son paramètre de maille avant le plan de boîtes.

N.B. Il a volontairement été introduit deux puits contraints de CdTe (résultant de chacun 6 cycles ALE) aux nœuds du mode de cavité (sans incidence optique donc d'autant qu'ils émettent à nettement plus haute énergie), c'est-à-dire après $\lambda/(2n)$ et λ/n (cf. Fig. V.5). Leur rôle est de courber et donc piéger à leurs interfaces les dislocations résultant de la relaxation.

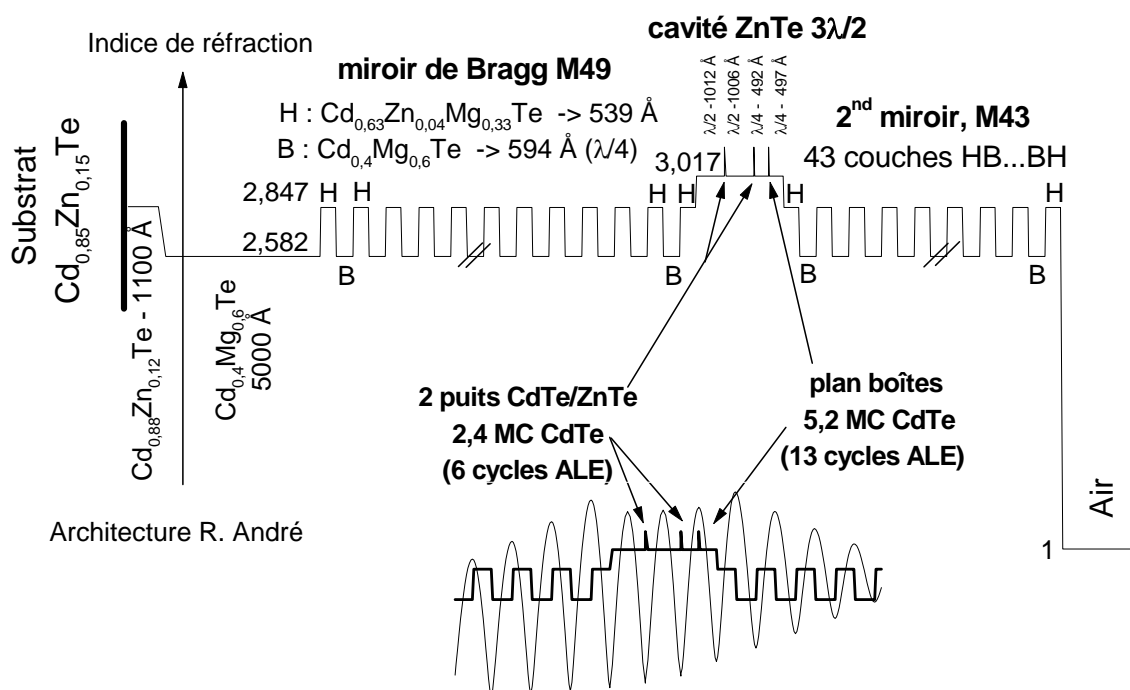


Fig. V.5. Microcavité monolithique M1402 centrée sur 613,6 nm (2'021 meV).

Après une épaisseur de $5\lambda/(4n)$, l'état de surface du Zn(Mg)Te n'est pas aussi bon qu'à l'accoutumée (cf. M1495 pour comparaison) ; les recuits de lissage à $T_s = 420^\circ\text{C}$ ne sont ici pas possibles sous peine de faire dangereusement interdiffuser le miroir de Bragg. Le plan de

CdTe allant constituer les futures boîtes est alors déposé. A cause de l'état initial de la surface, la désorption du Te amorphe sur les échantillons M1498 et M1499 ne semble toutefois pas avoir été aussi probante en terme de ponctuation du RHEED que sur M1495 réalisé lui sur substrat ZnTe-(001). Le CdTe est enfin encapsulé par $\lambda/(4n)$ de Zn(Mg)Te.

Dans le cas de l'échantillon M1402 le second miroir de Bragg (M43) a été épitaxié directement sur la cavité (cf. Fig. V.5-7) ; il semble néanmoins qu'il ait lui aussi souffert de son désaccord de maille avec la cavité ($\Delta a/a \approx 6\%$) ; sa réflectivité n'étant pas aussi bonne qu'escomptée (cf. Fig. V.6). Pour cette raison, le second miroir n'a pas (encore) été déposé sur M1498 ; il va être rapporté prochainement dans le bâti dédié aux miroirs diélectriques.

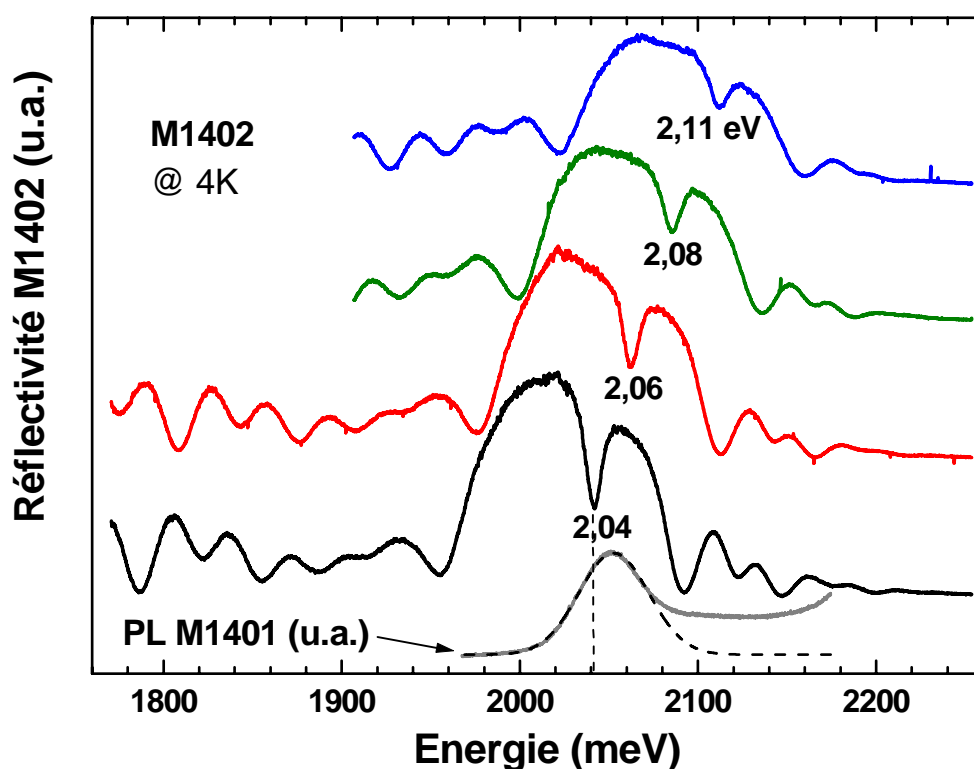
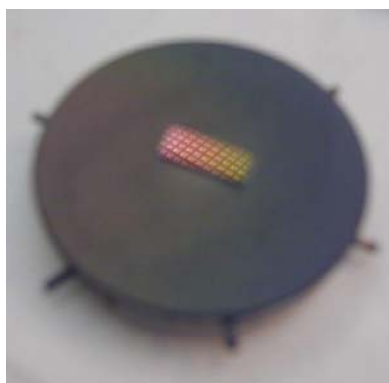


Fig. V.6. Réflectivité de la microcavité M1402 (spectres acquis en différents points de l'échantillon rendu 'accordable' grâce à un gradient volontaire des flux cf. Fig. V.7) et PL de son témoin M1401 (boîtes à 2052 meV, FWHM de 46 meV, gaussienne de fit en tirets).

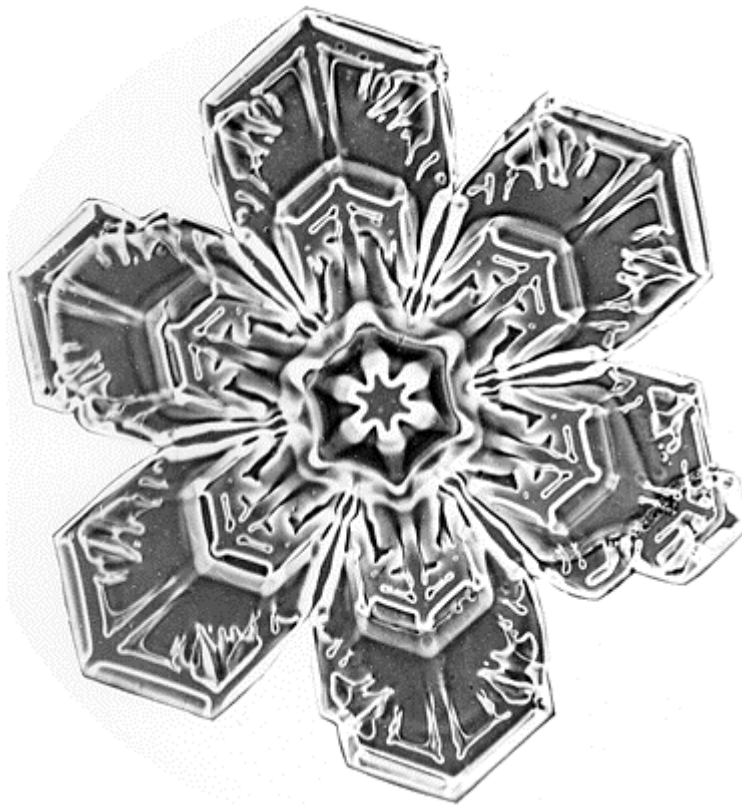


Les 'quadrillages' à la surface de l'échantillon sont dus à la réflexion de l'éclairage de la hotte (derrière une grille) sur la face miroir de M1402.

Fig. V.7. M1402 après ses 13^h30 de croissance ! (le dégradé de couleurs est dû au gradient des flux rendant la structure accordable).

Références bibliographiques du chapitre V

- [Beso-01] L. Besombes, «*Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (9 octobre 2001), p. 108.
- [Géra-98] J.-M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, V. Thierry-Mieg, «*Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity*», Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1110-1113.
- [Géra-99] J.-M. Gérard, B. Gayral, J. Lightwave Technol. 17 (1999) 262.
- [Müll-00] M. Müller, «*Étude du polariton en cavité en régime de forte excitation : dynamique et non-linéarités dans les microcavités II-VI*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (28 novembre 2000).
- [Saba-01] M. Saba, C. Ciuti, J. Bloch, V. Thierry-Mieg, R. André, Le Si Dang, S. Kundermann, A. Mura, G. Bongiovanni, J.L. Staehli, B. Deveaud, «*High-temperature ultrafast polariton parametric amplification in semiconductor microcavities*», Nature 414 (2001) 731-735.
- [Seba-02] K. Sebal, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, A. Forchel, «*Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200K*», Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2920-2922.



Conclusion

Nous avons présenté un modèle de croissance hétéroépitaxiale à l'équilibre prenant en compte les quatre grands modes de croissance possibles lors de l'épitaxie d'un matériau A sur un substrat B ayant un paramètre de maille différent :

- croissance bidimensionnelle cohérente (2D),
- croissance bidimensionnelle avec relaxation plastique (2D-MD),
- relaxation élastique avec formation d'îlots cohérents (SK),
- double relaxation avec formation d'îlots relaxés (SK-MD).

Ce modèle met en lumière les *trois paramètres clefs* qui gouvernent le mode de croissance effectif :

- en volume : le désaccord de maille $\Delta a/a$,
- à l'interface : le coût en énergie E_{c-MD} pour former des dislocations et
- en surface : le coût en énergie de surface $\Delta\gamma$ pour développer des facettes.

Les épaisseurs critiques auxquelles apparaissent soit la relaxation plastique h_c^{MD} , soit la relaxation élastique h_c^{SK} permettent de définir un *critère de relaxation* η égal à h_c^{MD}/h_c^{SK} dont nous avons montré qu'il est proportionnel à $|\Delta a/a| \times E_{c-MD}/\Delta\gamma$.

A désaccord de maille analogue, comme entre InAs/GaAs (6,7%) et CdTe/ZnTe (5,8%) ou CdSe/ZnSe (6,3%), c'est le rapport $E_{c-MD}/\Delta\gamma$ qui conditionne le mode de relaxation : élastique si η est supérieur à 1 (transition SK), plastique sinon ($\eta < 1$).

Pour les semiconducteurs II-VI, l'énergie de formation des dislocations est plus faible que pour les III-V, ce qui favorise la relaxation plastique ($\eta < 1$). Cependant, en diminuant la variation d'énergie de surface $\Delta\gamma$, il est possible de satisfaire à la condition $\eta > 1$ et donc d'induire la transition 2D-3D. Plus généralement, pour un système de matériaux donnés, $\Delta a/a$ et E_{c-MD} sont fixés et donc le seul degré de liberté dont dispose l'expérimentateur pour induire ou inhiber la formation des îlots SK est de faire varier les énergies de surface grâce aux conditions de croissance.

Globalement, en conditions riches anion (éléments V ou VI), la transition SK peut être obtenue (i.e. $\Delta\gamma$ petit) alors qu'en conditions riches cation (II ou III) elle est généralement inhibée (i.e. à surcoût $\Delta\gamma$ élevé). C'est ainsi que nous avons étendu notre modèle aux semiconducteurs III-V y compris pour les boîtes de GaN obtenues sur AlN.

Les aspects cinétiques (vitesse, température de croissance) ne sont toutefois pas pris en compte dans notre approche ce qui peut limiter sa portée lorsqu'on la confronte à certains résultats expérimentaux.

Expérimentalement nous avons développé une procédure qui correspond à une telle variation d'énergie de surface et qui nous a permis d'obtenir des boîtes quantiques semiconductrices II-VI, CdTe/Zn(Mg)Te.

Ce processus correspond au dépôt, sur la surface fortement contrainte du CdTe, d'une fine couche de tellure amorphe qui est ensuite complètement désorbée.

La transition morphologique 2D-3D a pu être observée tant en diffraction d'électrons en incidence rasante que par microscopie à force atomique sous ultra-vide.

Une population de boîtes de l'ordre de quelques 10^{10} par cm^2 est ainsi obtenue de même qu'une nette orientation préférentielle de celles-ci suivant la direction $[1\ -1\ 0]$.

L'originalité de ce procédé pour induire la transition morphologique est triple :

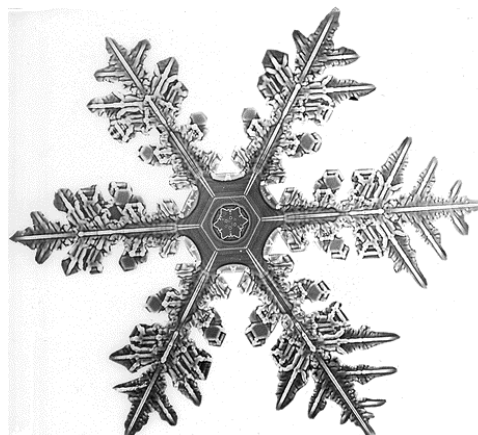
- c'est à épaisseur constante (après la croissance d'une quantité ad hoc de CdTe) qu'a lieu la formation des boîtes et non en cours de croissance comme dans le cas du système école InAs/GaAs.
- la densité des boîtes CdTe ainsi formées ne dépend pratiquement pas de la quantité nominale déposée, contrairement à la densité des boîtes SK induites en cours de croissance.
- il permet d'obtenir des boîtes sur des systèmes moins désaccordés (tel CdTe/ZnMgTe) dans la mesure où la variation d'énergie de surface est suffisamment importante.

L'étude de l'émission de ces boîtes de CdTe/ZnMgTe en fonction de la température tant en excitation continue qu'en régime pulsé nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'incorporation du magnésium sur les propriétés optiques des boîtes.

L'extension du régime de recombinaison radiative jusqu'à 150 K et l'augmentation de l'énergie d'activation de la recombinaison non-radiative (66 meV) ont été obtenus pour 30% de Mg dans les barrières. Ces résultats expérimentaux sont la signature d'un meilleur confinement des trous lourds le long de l'axe de croissance, ceci correspond, comme attendu, à un décalage des bandes de valence (*'Valence Band Offset'*) plus important entre CdTe et ZnMgTe.

Cependant nous avons montré que le confinement des porteurs dans le *plan* reste limité même en présence de Mg. Ceci se traduit par un transfert efficace des porteurs entre les boîtes lorsque la température augmente. Nos mesures optiques en fonction du temps et de la température suggèrent que ce processus de transfert est activé thermiquement via les états délocalisés 2D de la couche de mouillage plutôt que via des phénomènes directs entre boîtes (*'hopping'*).

L'importance de cette couche de mouillage dans le transfert d'excitation constitue donc à présent la limitation principale pour la stabilité en température des propriétés optiques des boîtes. Il est donc souhaitable que les états 2D de cette couche de mouillage soient mieux séparés en énergie de ceux 0D des boîtes quantiques. Pour ce faire une idée serait d'épitaxier d'abord une fine couche de MgTe (matériau de plus grand gap) puis son complément ad hoc en CdTe, le MgTe jouant alors le rôle de couche de mouillage.



Publications/Manifestations scientifiques

Ce travail a donné lieu aux publications/présentations suivantes (par ordre chronologique) :

Revue à comité de lecture :

- L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, K. Kheng, A. Wasiela, B. Gilles, J.-L. Rouvière, H. Mariette, «*Zero-dimensional excitons in CdTe/ZnTe nanostructures*», J. Appl. Phys. 91 (2002) 4936-4943.
- W.A. Hügel, M. Wegener, Q.T. Vu, L. Banyai, H. Haug, F. Tinjod, H. Mariette, «*Differences between quantum kinetic phonon beats and Raman beats*», Phys. Rev. B 66 (2002) 153203-1~4.
- F. Tinjod, B. Gilles, S. Moehl, K. Kheng, H. Mariette, «*II-VI quantum dot formation induced by surface energy change of a strained layer*», Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4340-4342.
- M. Brun, A. Drezet, J.C. Woehl, S. Huant, F. Tinjod, H. Mariette, «*Remote optical addressing of single nanoobjects*», à paraître dans Europhys. Lett.
- F. Tinjod, S. Moehl, K. Kheng, B. Gilles, H. Mariette, «*CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe self-assembled quantum dots: Towards room temperature emission*», à paraître au 1^{er} janvier 2004 dans J. Appl. Phys.
- S. Moehl, F. Tinjod, K. Kheng, H. Mariette, «*Reduction of exciton-phonon interaction due to better confinement in single quantum dots*», en cours de rédaction pour Phys. Rev. B.

Conférences internationales :

(* conférences auxquelles j'ai assisté)

ICCG-13 / ICVGE-11, «*13th International Conference on Crystal Growth and 11th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy*», Kyoto (Japon), 30 juillet - 4 août 2001 :

- H. Mariette (invité), L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, B. Gilles, K. Kheng, J.-L. Rouvière, «*Nanostructures formation and optical properties of II-VI semiconductor compounds*», J. Cryst. Growth 237/239 (2002) 227-233.

* OECS-7, «*7th International Conference on Optics & Excitons in Confined Systems*», Montpellier, 4-7 septembre 2001 :

- K. Kheng (invité), L. Besombes, L. Marsal, F. Tinjod, B. Gilles, H. Mariette, «*Optical properties of excitons confined in a single CdTe quantum dot*», Phys. Stat. Sol. (a) 190 (2002) 459-465.

* II-VI 2001, «*10th International Conference on II-VI Compounds*», Brême (Allemagne), 9-14 septembre 2001 :

- F. Tinjod (poster), L. Besombes, L. Marsal, K. Kheng, H. Mariette, «*Temperature dependent photoluminescence of narrow CdTe quantum wells embedded in Zn_{1-x}Mg_xTe*», Phys. Stat. Sol. (b) 229 (2002) 591-595.

* ICSNN 2002, «*International Conference on Superlattices, Nanostructures & Nanodevices*», Toulouse, 22-26 juillet 2002 :

- F. Tinjod (oral), K. Kheng, J. Bleuse, H. Mariette, «*Thermal escape of carriers out of CdTe/ZnMgTe nanostructures*», Physica E 17 (2003) 68-72.

E-MRS, «*European Materials Research Society*», II-VI Session, Zakopane (Pologne), octobre 2002 :

- F. Tinjod, I.-C. Robin, R. André, K. Kheng, H. Mariette (invité), «*Key parameters for the formation of II-VI self-assembled quantum dots*», à paraître dans Journal of Alloys and Compounds (Elsevier).

«*International Symposium on Atomic Layer Deposition*», Tartu (Estonie), 24-26 octobre 2002 :

- Henri Mariette (invité), Frank Tinjod, «*Atomic layer epitaxy: a growth process suitable for the fabrication of II-VI semiconductor quantum dots*».

MSS11, «*11th International Conference on Modulated Semiconductor Structures*», Nara (Japan), 14-18 juillet 2003 :

- M. Brun, N. Chevalier, A. Drezet, S. Huant (oral), H. Mariette, M. Stark, F. Tinjod, J.C. Woehl, «*Carrier-diffusion-limited remote optical addressing of single quantum dots*», à paraître dans Physica E.

* II-VI 2003, «*11th International Conference on II-VI Compounds*», Niagara Falls (USA), 22-26 septembre 2003 : 'Young Researcher Award' remis lors de cette conférence.

- F. Tinjod, H. Mariette (invité), «*Self-assembled quantum dot formation induced by surface energy change of a strained two-dimensional layer*», à paraître en mars 2004 dans Phys. Stat. Sol. (c).
- F. Tinjod (poster), S. Moehl, K. Kheng, H. Mariette, «*Influence of Mg on the temperature-dependent optical properties of CdTe quantum dots embedded in ZnMgTe*», à paraître en mars 2004 dans Phys. Stat. Sol. (c).
- I.-C. Robin, R. André (oral), Le Si Dang, H. Mariette, F. Tinjod, K. Kheng, J.-M. Gérard, M. Bartels, K. Lischka, D. Schikora «*How to avoid non-radiative escape of excitons from quantum dots?*», à paraître en mars 2004 dans Phys. Stat. Sol. (c).

Manifestations scientifiques nationales :

- Semaine thématique Daniel Dautreppe 2001 : «*Nanomonde : exploration et futur*», Grenoble, 22-26 octobre 2001 : H. Mariette et al., exposé : «*De la formation de boîtes quantiques semiconductrices en épitaxie par jets moléculaires*».
- GDR Relax : «*Groupe de Recherche sur la Relaxation des contraintes dans les couches nanométriques épitaxiées*», Paris (GPS-Jussieu), 19-21 mars 2002 : F. Tinjod et al., exposé : «*Contrôle du mode de croissance pour la fabrication de boîtes quantiques semiconductrices II-VI*».

- JMC8 : «8^{èmes} Journées de la Matière Condensée», Marseille, 27-30 août 2002 : F. Tinjod *et al.*, exposé : «Contrôle du mode de croissance pour la fabrication de boîtes quantiques semi-conductrices II-VI» et poster : «Echappement thermique des porteurs des puits et boîtes quantiques de CdTe/ZnMgTe».
- JNMO 2002 : «9^{èmes} Journées Nationales de Microélectronique et Optoélectronique», Saint Aygulf, 29 septembre - 2 octobre 2002, K. Kheng *et al.*, exposé : «État de l'art des propriétés optiques de boîtes quantiques uniques à base de divers semiconducteurs»
- JSI 2003, «17^{èmes} Journées Surfaces et Interfaces», Villeneuve d'Ascq (IEMN), 29-31 janvier 2003 : F. Tinjod *et al.*, exposé : «De l'importance des énergies de surface pour la formation de boîtes quantiques semiconductrices auto-assemblées».
- Le modèle élastique à fait l'objet, en janvier 2003, du sujet de partiel du cours sur les nanostructures de Joël Cibert (ENSPG-DEA de Physique des Matériaux de Grenoble) et en mars 2003 d'un travail dirigé lors de l'atelier «Relaxation des Contraintes Épitaxiales» d'Aussois.
- Atelier «Physique des Surfaces et Nanostructures», Cargèse, 25-31 mai 2003 : H. Mariette *et al.*, cours : «Contrôle de la croissance pour la fabrication de puits et boîtes quantiques à base de semiconducteurs».
- JNBQ 2003, «Journée Nationale Boîtes Quantiques», Marcoussis (Laboratoire de Photonique et de Nanostructures), 26 juin 2003 : F. Tinjod *et al.*, exposé : «Formation de boîtes quantiques induite par la variation d'énergie de surface d'une couche bidimensionnelle contrainte», S. Moehl *et al.*, poster : «Influence du Mg sur les propriétés optiques des boîtes quantiques individuelles de CdTe dans des barrières ZnMgTe».
- COLOQ 8, «8^{ème} Colloque sur les Lasers et l'Optique Quantique», Toulouse (INSA), 3-5 septembre 2003 : C. Couteau *et al.*, poster : «Boîte quantique II-VI comme source de photons uniques».



Échantillons

Échantillons (30/51)

n°	MBE	Surface ←———— Substrat	Manip.	Résultats
M1317	04/12/2000 «Te am. 1»	Te / 6 cycles ALE CdTe (2,4 MC) / ZnTe / ZnTe-(001)	AFM Te↑	2D
M1318	07/12/2000 «Te am. 2»	Te / 13 cycles ALE CdTe (5,2 MC) / ZnTe / ZnTe-(001)	AFM Te↑	3D
M1320	15/12/2000 «Te am. 3»	ZnTe / Te↑ 13 cycles ALE CdTe (5,2 MC) / ZnTe / ZnTe-(001)	PL FWHM =	2,107 eV 130 meV
M1327	05/02/2001	13c ALE CdTe (5,2MC) / ZnTe / ZnTe	Tps;T; Te	slmt Te↑
M1330	09/02/2001 «20% Mg»	Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te / 15 cycles ALE CdTe (6 MC) / Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te / 6 cycles ALE CdTe (2,4 MC) / Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te // ZnTe / ZnTe-(001)	PL(T) TRPL(T)	1,920 eV 34 meV 2,292 eV 28 meV
M1334	21/02/2001 «LSP»	ZnTe / 13 cycles ALE CdTe (5,2 MC) / ZnTe / ZnTe-(001)	PL(T) (NSOM)	1,947 eV 45 meV
M1336	05/03/2001 «20% Mg»	Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te / 6 cycles ALE CdTe (2,4 MC) / Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te // ZnTe / ZnTe-(001)	PL(T) TRPL(T)	2,275 eV 24,5 eV
M1338	15/03/2001 «30% Mg»	Zn _{0,7} Mg _{0,3} Te / 18 cycles ALE CdTe (7,2 MC) / Zn _{0,7} Mg _{0,3} Te / 6cycles ALE CdTe (2,4 MC) / Zn _{0,7} Mg _{0,3} Te // ZnTe / ZnTe-(001)	PL(T) TRPL(T)	1,871 eV 27 meV 2,353 eV 28,5meV
M1339	16/03/2001 «40% Mg»	Zn _{0,6} Mg _{0,4} Te / 21 cycles ALE CdTe (8,4 MC) / Zn _{0,6} Mg _{0,4} Te / 6 cycles ALE CdTe (2,4 MC) / Zn _{0,6} Mg _{0,4} Te // ZnTe / ZnTe-(001)	PL(T) TRPL(T)	1,816 eV 16 meV 2,401 eV 40,5meV
M1358	01/08/2001 «Grav. RIE»	ZnTe / 13 cycles ALE CdTe (5,2 MC) / ZnTe / ZnTe-(001)	PL	2,016 eV 48 meV
M1366	17/06/2001 «Toulouse»	ZnTe / 10×[13 cycles ALE CdTe (5,2 MC) / ZnTe] / ZnTe / ZnTe-(001)	PL (Raman)	2,136 eV 57 meV
M1367	19/09/2001 «margelles»	ZnTe / 1,5MC MgTe / 6c ALE CdTe (2,4MC) / 1,5MC MgTe / ZnTe / ZnTe	PL	rien !
M1388	09/01/2002 «μPL-MBE»	ZnTe / Te↑ 45s MBE CdTe + Cd 2:1 (4,2 MC) / ZnTe / ZnTe-(001)	μPL TRPL(T)	≈2,07 eV 210 meV
M1393	17/01/2002	100 cycles ALE CdTe (40 MC) / Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te // ZnTe / ZnTe-(001)	RHEED (relax. a)	$h_c^{MD} \approx$ 7 MC
M1401	21/02/2002	Témoin M1402 : Idem sans miroirs de Bragg	PL	2,052 eV 46 meV
M1402	22/02/2002 μcavité 3λ/2 «γ-Rouge» λ = 613,6nm (2'021 eV)	21,5×[B-Cd _{0,4} Mg _{0,6} Te/H-Cd _{0,63} Zn _{0,04} Mg _{0,33} Te] / ZnTe / 13c ALE CdTe (5,2MC) / 2×[ZnTe / 6c ALE CdTe (2,4MC)] / ZnTe // 24,5×[B-Cd _{0,4} Mg _{0,6} Te/H-Cd _{0,63} Zn _{0,04} Mg _{0,33} Te] /Cd _{0,4} Mg _{0,6} Te / Cd _{0,88} Zn _{0,12} Te / Cd _{0,85} Zn _{0,15} Te	Réfléct.	Transm. vers 2,04 eV (608 nm)
M1403	25/02/2002	100 cycles ALE CdTe (40 MC) / Zn _{0,7} Mg _{0,3} Te // ZnTe / ZnTe-(001)	RHEED (relax. a)	$h_c^{MD} \approx$ 8 MC
M1408	07/03/2002 «μPL 20%»	Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te / Te↑ 15c ALE CdTe (6MC) / Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te // ZnTe / ZnTe	RHEED PL, μPL	3D Anis. 1,91 eV

M1416	16/05/2002	900 nm Zn _{0,7} Mg _{0,3} Te // ZnTe / ZnTe-(001)	XRD	29% Mg
M1430	10/06/2002	Sublimation ZnTe-(001)	RHEED	2,5 eV
M1458	17/10/2002	ZnTe / 13cycles ALE CdTe (5,2 MC) / ZnTe / ZnTe-(001)	PL, μ PL	2,077 eV 35 meV
M1479	12/11/2002 «AFM 20%»	Te / 15c ALE CdTe (6 MC) / Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te // ZnTe / ZnTe-(001)	AFM Te \uparrow RHEED	3D 3D
M1481	13/11/2002 «AFM 20%»	Te / 6c ALE CdTe (2,4 MC) / Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te // ZnTe / ZnTe-(001)	AFM Te \uparrow RHEED	2D 2D
M1482	14/11/2002 «AFM ZT»	Te / 45s MBE CdTe + Cd 2:1 (4,2 MC) / ZnTe / ZnTe-(001)	AFM Te \uparrow RHEED	3D 3D
M1494	18/02/2003 Prép. « γ -Rge 20% Mg»	Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te / 15c ALE CdTe (6MC) / 2×[Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te / 6c ALE CdTe (2,4MC)] / Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te // Cd _{0,75} Mn _{0,25} Te / Cd _{0,85} Zn _{0,15} Te	PL 30% \leftarrow	QDs \uparrow par rapp. CdMnTe
M1495	20/02/2003 Prép. « γ -Rge 30%» + μ PL	Zn _{0,7} Mg _{0,3} Te / Te \uparrow 18c ALE CdTe (7,2 MC) / Zn _{0,7} Mg _{0,3} Te / 6c ALE CdTe (2,4 MC) / 1 μ m Zn _{0,7} Mg _{0,3} Te // ZnTe / ZnTe-(001)	RHEED TRPL(T) PL, μ PL	3D 1,881 eV 90 meV
M1498	26/02/2003 « γ -Rouge 30% Mg» $\lambda = 677$ nm (1,831 eV)	Zn _{0,7} Mg _{0,3} Te / Te \uparrow 18c ALE CdTe (7,2MC) / 2×[Zn _{0,7} Mg _{0,3} Te / 6c ALE CdTe (2,4MC)] / Zn _{0,7} Mg _{0,3} Te // 19,5×[B-Cd _{0,4} Mg _{0,6} Te/H-Cd _{0,75} Mn _{0,25} Te]/Cd _{0,75} Mn _{0,25} Te / Cd _{0,85} Zn _{0,15} Te-(001)	RHEED (resté ss UHV)	2 nd Bragg à rapporter ult. (bâti diélectr.)
M1499	27/02/2003	Témoin M1498 : idem sans 1 ^{er} miroir de Bragg	PL	1,923 eV 45 meV
M1506	19/03/2003 «TEM»	Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te / Te \uparrow 15c ALE CdTe (6 MC) / Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te / 15c ALE CdTe (6 MC) / Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te / 6c ALE CdTe (2,4 MC) / Zn _{0,8} Mg _{0,2} Te // ZnTe / ZnTe-(001)	RHEED TEM \rightarrow	3D 3D/2D 2,4 MC/c confirm.
M1507	20/03/2003 «III»	2×[ZnTe / MBE CdTe + Te 4:1 / ZnTe / MBE CdTe + Cd 4:1] / ZnTe // CdTe / CdTe-(111) _{Te}	RHEED \rightarrow	2D ss Te 3D ss Cd

Légende :

- Te / : tellure déposé amorphe sur le CdTe à 20-25°C
- Te \uparrow : tellure désorbé à 220°C
- // : relaxation plastique (cf. M1498 ou Zn_{1-x}Mg_xTe // ZnTe)
- MBE, merci à Laurent Marsal pour m'y avoir formé et à Régis André pour sa bonne humeur et ses remèdes aux 'pannes' de T100.
- RHEED : 'Reflection High-Energy Electron Diffraction'.
- NSOM : 'Near-Field Scanning Optical Microscope', manip. de Mickaël Brun (LSP-Gre).
- PL : 'Photoluminescence', merci à Lucien Besombes et Kuntheak Kheng pour leur aide.
- TRPL : 'Time-Resolved-Photoluminescence', merci à Joël Bleuse pour ses conseils.
- μ PL : 'Micro-Photoluminescence', un énorme merci à Sebastian Moehl pour sa dextérité de micro-spectroscopiste et à Marlène Falco et Kuntheak Kheng pour les masques.
- AFM : 'Atomic Force Microscope', merci beaucoup à Bruno Gilles pour son savoir-faire.
- TEM : 'Transmission Electron Microscope', merci à Jean-Luc Rouvière.
- XRD : 'X-Ray Diffraction', merci à Edith Bellet-Amalric.

Un immense merci enfin à Marlène Falco, Yann Genuist, Yoann Cure et Eric Delamadeleine sans qui tous ces équipements ne tourneraient pas aussi bien.

A Annexe MBE

– ‘Molecular Beam Epitaxy’,

‘Molekularstrahlepitaxie’

‘Epitaxie par jets moléculaires’ –

• Techniques du vide	208
• Sublimation sous vide	209
• Charges	211
• Creusets	219
• Mo-blocks	220
• Substrats	221

Classification périodique des éléments

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA					IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII
H																			He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Métaux de transition											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg														
		→	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Charges du bâti II-VI (en gras) + les 2 binaires (CdTe et ZnTe), soit 10 charges dont 9 solides (celle d’azote, pour le dopage, est gazeuse).

• Techniques du vide

Une des premières expériences d'épithaxie en phase vapeur sous vide fut celle réalisée par Sloat et Menzies en 1931 [Sloa-31] mais il faudra attendre le début des années 60 pour y parvenir en MBE c'est-à-dire sous ultra-vide ; il n'est en effet pas d'épithaxie par jets moléculaires sans ultra-vide, nécessaire ne serait-ce que pour assurer la directionnalité des 'jets de molécules' mais aussi la propreté des surfaces (cf. section suivante). La MBE n'a donc pu être mise en œuvre que dans la seconde moitié du vingtième siècle grâce aux progrès accomplis dans le domaine des techniques du vide.

Un seul type de pompe ne peut évidemment suffire à couvrir toute la gamme des pressions : de l'atmosphère (10^5 Pa) jusqu'à l'ultra-vide requis en MBE à près de 10^{-9} Pa (quelques 10^{-11} Torr), soit pas moins de 14 ordres de grandeur ($1:100'000'000'000'000$) !

On distingue trois grandes familles de pompes (à mettre en œuvre successivement dans l'ordre qui suit) :

- les *primaires*, qui sont les seules à fonctionner à partir de la pression atmosphérique (pompes volumétriques telle celle à *palettes*),
- les *secondaires*, qui elles ne peuvent fonctionner qu'à partir d'une pression très inférieure à la pression atmosphérique (pompes à entraînement telle la *turbomoléculaire* inventée en 1956 par Becker),
- et enfin celles à *fixation* dans lesquelles le gaz pompé est piégé soit par sorption* (pompe *ionique*, *sublimateur de titane*), soit par condensation** (pompe *cryogénique* à 4 K). Ces pompes fonctionnent en vase clos ce qui limite les conséquences en cas de panne mais doivent par contre être régénérées lorsqu'elles sont saturées (elles peuvent toutefois travailler fort longtemps sans régénération dans des conditions 'normales' d'utilisation).

* pompage statique permanent.

** pompage dynamique (lorsque la cellule d'azote gazeux est ouverte et dégrade le vide).

C'est l'arsenal de toutes ces pompes (à *palettes*, *turbo*, *ionique*, *titane*, *cryo*) qui doit être mis en œuvre pour atteindre et entretenir l'ultra-vide MBE. Enfin, pendant les croissances, il y a circulation continue d'azote liquide (77 K) dans les panneaux du bâti notamment à proximité immédiate des cellules à effusion (ce afin d'éviter les interférences thermiques entre elles et d'éventuelles contaminations croisées).

Les unités de mesure des pressions sont enfin :

- la légale (MKSA) : le Pascal (1623-1662), $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$,
- l'usuelle (à l'instar de la persistance des degrés Celsius plutôt que des Kelvins) : le Torr, en hommage à Torricelli (1608-1647) et sa colonne de 76 cm de mercure, on a donc :

$$1 \text{ atm} = 101'325 \text{ Pa (au niveau de la mer)} = 760 \text{ Torr ou mm/Hg},$$

- une pratique, le bar (du grec *baros*, pesanteur), $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$,
- l'ancienne (CGS) : la barye (du grec *barus*, lourd) : $1 \text{ barye} = 1 \text{ dyne/cm}^2 = 0,1 \text{ Pa}$,
- une dernière, le pièze : $1 \text{ pz} = 7,5 \text{ Torr} = 1'000 \text{ Pa (i.e.)}$ $1 \text{ hpz (hectopièze)} \approx 1 \text{ bar}$.

Pour résumer : $1 \text{ Torr} = 1/760^{\text{ème}} \text{ atm} \approx 133 \text{ Pa} = 1,33 \text{ mbar} = 0,133 \text{ pz}$

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) : $T_0 = 273,15 \text{ K}$ (0°C) et $P_0 = 1 \text{ bar}$, le volume molaire V_{CNTP} est de 22,7 litres ($= 8,314 \times T_0/P_0$), une mole comptant quelques 6.10^{23} molécules, il s'ensuit qu'à l'atmosphère un volume d'un litre renferme quelques 3.10^{22} molécules et que sous un ultra-vide de 10^{-11} Torr un litre n'en contient plus qu'environ 3.10^8 ($300'000$ molécules par cm^3) !

- **Sublimation sous vide**

On doit à Hertz les premiers travaux en 1882 sur la sublimation sous vide. Il observa que la vitesse* Φ de sublimation du mercure (Hg) était proportionnelle à la différence entre sa pression d'équilibre P' (pour une température superficielle T du mercure) et la pression hydrostatique P régnant dans l'enceinte (s'exerçant donc sur la surface de Hg) :

$$\Phi = \frac{(P' - P)}{\sqrt{2\pi mkT}} \approx \frac{P'}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

via P très inférieur, dans un bâti MBE, devant le P' d'une cellule à effusion chauffée.

m est la masse atomique, celle du Hg (lourd) vaut par exemple 200,6 uma (une unité de masse atomique vaut $1,661 \cdot 10^{-27}$ kg, en notant au passage que comme pour beaucoup de métaux ces vapeurs sont monoatomiques) et k est la constante de Boltzmann ($1,380658 \cdot 10^{-23}$ J/K).

* un nombre de molécules par unité de surface et par seconde, c'est-à-dire un flux (Φ).

Expérimentalement toutefois les flux mesurés par Hertz étaient toujours inférieurs à leur valeur théorique. Knudsen établira plus tard que cela était dû à l'utilisation par Hertz d'un mercure *contaminé* en surface (ces impuretés freinent la sublimation). Il introduisit donc le coefficient de sublimation α , qui quantifie l'état de propreté de la surface : α vaut presque 0 pour du mercure avec des impuretés et quasiment 1 pour du Hg ultra pur. On aboutit ainsi à l'équation de Hertz-Knudsen :

$$\Phi \approx \alpha \frac{P'}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Langmuir étendit en 1913 ce résultat à la sublimation des métaux. La transition directe de phase solide-gaz (sans passer par la phase liquide puisqu'on est sous vide cf. Fig. A.1) est depuis appelée *sublimation de Langmuir*** :

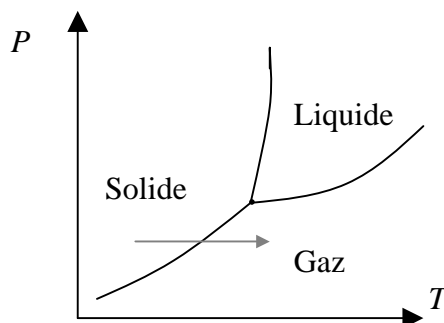


Fig. A.1. *Diagramme d'état (schématisé) du corps pur.*

** Langmuir dont le nom a aussi été donné à l'unité d'exposition à un contaminant : un Langmuir (L) vaut 10^{-6} Torr.s, c'est-à-dire que sous une pression contaminante de 10^{-6} Torr, il faut seulement une seconde pour qu'une monocouche environ de contaminant se dépose, soit environ trois heures sous ultravide vers 10^{-10} Torr –on remarque donc que, même sous ultra-vide, au bout d'un temps suffisamment long la surface finit toujours par se contaminer–.

En raison du vide poussé qui règne dans l'enceinte MBE, le régime d'écoulement des atomes sublimés est balistique (c'est-à-dire rectiligne cf. Fig. A.2) et non plus brownien (diffusif) comme ce serait le cas à l'air libre. Le mot 'gaz', forgé vers 1620 par van Helmont à partir du grec chaos, en prend donc un sacré coup. La notion de libre parcours moyen permet de trancher entre les régimes balistique et diffusif. Le libre parcours moyen L d'une molécule est la distance moyenne qu'elle parcourt entre deux chocs successifs (contre une autre molécule). Cette distance est inversement proportionnel à la pression P dans l'enceinte et peut grossièrement* s'en déduire, quel que soit le gaz, par sa valeur dans l'azote sec :

$$L \text{ (en m)} \approx 5 \times 10^{-5} / P \text{ (Torr)}$$

soit, sous une atmosphère i.e. 760 Torr (mm de mercure), $L \approx 65$ nm (ce sont ces chocs incessants qui sont responsables du mouvement brownien des molécules d'air), tandis que dès 10^{-4} Torr (env. 10^{-4} mbar), L est de l'ordre du mètre.

* plus rigoureusement L se calcule via : $L = kT / (Pd^2\pi\sqrt{2})$

où d est le diamètre moléculaire de l'espèce sublimée. Une charge de cadmium chauffée à 300°C (573 K) sous 10^{-4} Torr (soit $1,33 \times 10^{-2}$ Pa) redonne via, $d = 2 \times r (=1,54 \text{ \AA}) = 3,08 \times 10^{-10}$ m, un libre parcours moyen L de l'ordre du mètre.

C'est lorsque le libre parcours moyen est supérieur aux dimensions caractéristiques de l'enceinte MBE (compter 20 cm entre cellules et substrat) que l'on peut parler de régime balistique (sinon le régime d'écoulement est dit visqueux) ; un vide de 10^{-4} Torr y suffit donc. Dans la pratique toutefois, pour des impératifs de non-incorporation d'impuretés**, des vides encore plus poussés (au mieux $P = 10^{-11}$ Torr, soit L de l'ordre de 10'000 km !) sont requis.

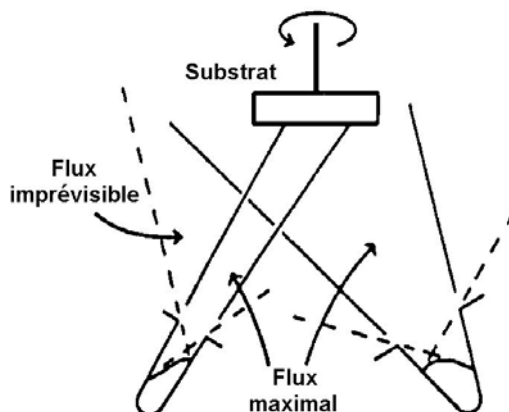


Fig. A.2. Flux directionnel des espèces sublimées sous ultra-vide : des creusets jusqu'au substrat. La géométrie des creusets (étroite ou évasée) n'est pas sans conséquences sur l'homogénéité du flux ; les creusets à col étroit sont donc préférables (d'après [Rich-00]).

** sachant que la densité d'un semi-conducteur est de l'ordre de $5 \cdot 10^{22}$ atomes par cm^3 et qu'un dopant devient effectif dès env. 10^{13} at./ cm^3 (car sur les $2 \cdot 10^{23}$ électrons de valence par cm^3 , seuls quelques 10^{10} contribuent à la conduction à 300 K) ; il ne faut donc pas incorporer plus d'un atome de dopant pour 5 milliards d'atomes du semi-conducteur... ce qui impose :

- i) une pureté irréprochable des charges (en 'nN(eufs)', par exemple $8\text{N} = 99,999\,999\%$),
- ii) un vide drastique (P vers 10^{-11} Torr) d'autant que les vitesses de croissance sont volontairement faibles pour pouvoir contrôler les épaisseurs à la monocouche près d'où des pressions de travail des cellules (P' vers 10^{-6} Torr) à peine 100'000 fois supérieures à l'ultra-vide (qui ne doit donc pas receler plus d'un atome de dopant pour 50'000 atomes résiduels afin de toujours satisfaire à la condition précédente de 1 pour $5 \cdot 10^9$)... il est presque étonnant, après ces restrictions, que la MBE marche si bien !

- **Charges**

- **Métaux (Mg, Zn, Cd) :**

Les charges composées de ces métaux polycristallins ont des vapeurs essentiellement *monoatomiques* et présentent un coefficient de sublimation α proche de 1 (pourvu que leurs surfaces soient propres ainsi le béryllium (Be) laissé à l'air voit-il son α chuter à 0,02 à cause de la chimisorption d'oxygène à sa surface –d'où l'importance de la préparation chimique des charges avant qu'elles ne soient rentrées dans le bâti cf. section ultérieure–).

- **Métalloïdes (Se, Te) –d'aspect métallique étymologiquement– :**

Des processus cinétiques plus complexes sont impliqués dans le cas de ces charges dont les vapeurs sont *polyatomiques* (Te₂ pour le tellure, Se₂ pour le sélénium). Dans le cas des vapeurs de Te₂, le coefficient de sublimation est encore très proche de 1. La masse m à reporter dans l'équation de Hertz-Knudsen est alors la masse moléculaire (cf. Tableau A.1).

Vapeurs de :	Mg	Zn	Cd	Se ₂	Te ₂
m (uma)	24,3	65,4	112,4	2×79=158	2×127,6=255,2

Tableau A.1. *Masse atomique, respectivement moléculaire, des espèces sublimées.*

N.B. Il y a un facteur dix entre les masses du Mg, élément léger, et de la lourde molécule de tellure ; à pression P' identique mesurée à la jauge pour ces deux cellules, les flux, donc les vitesses de croissance, différeront considérablement (d'un facteur 3 environ).

- **Composés II-VI (CdTe, ZnTe) :**

Les binaires II-VI tels CdTe ou ZnTe se dissocient totalement via :



Le CdTe se sublime donc en Cd et Te₂, espèces dont la volatilité est à peu près la même ; la sublimation est donc dite *congruente* (dans le cas contraire la stoechiométrie de la phase vapeur n'est plus celle de la charge binaire : la sublimation est non-congruente ...pour ne pas dire incongrue). Si CdTe et ZnTe se subliment certes de façon congruente, encore faut-il que les coefficients d'adsorption (collage) sur le substrat des espèces II et VI₂ soient analogues (et leur recombinaison ensuite complète) pour pouvoir former une couche de même stoechiométrie que la charge...

Ces coefficients dépendant de la température, le paramètre critique pour contrôler la composition de la couche est la température T_s du substrat ; c'est ainsi que les couches de CdS (dont la dissociation de la charge est plus complexe : $\text{CdS} \rightarrow \text{Cd} + \text{S} + \text{S}_2 + \text{S}_3 + \text{S}_4$) déposées à l'ambiante sont noirâtres, suite à un excès de Cd, tandis que pour un substrat à 150°C environ, elles sont jaunes transparentes comme le binaire cristallin.

De même le CdTe déposé à l'ambiante présente des phases secondaires en plus du binaire. On doit donc travailler à des températures de substrat aux alentours des 240-300°C pour le CdTe (et des 300-380°C pour le ZnTe).

Enfin, même à température de substrat suffisamment élevée, les couches de CdTe (respectivement ZnTe) résultant de la sublimation d'une charge unique du binaire sont riches-Te (comme en atteste la reconstruction (2×1)-Te de leur surface) ; le Cd (resp. Zn) s'adsorbant moins bien que les dimères de Te, d'où structuellement des lacunes de Cd (resp. Zn) en volume. L'utilisation d'une cellule complémentaire de Cd (resp. Zn) permet donc d'améliorer la qualité structurale de la couche épitaxiée ; on travaille ainsi en excès de Cd pour CdTe [Lent-89] et de Zn pour ZnTe [Feld-88].

Remarque : très peu de composés ne se dissocient pas en se sublimant ; le SiO par exemple (et encore, pour des températures inférieures à $\approx 1250^\circ\text{C}$, on retrouve sinon $\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, N.B. l'oxygène est de la même famille que tellure et sélénium...).

Charges du bâti II-VI

–Valeurs expérimentales relevées lors d'un des nombreux dégazage à froid (...)

Les pressions P' reportées Fig. A.4 –dans le cas de la cellule de ZnTe (idem pour les autres)– ont été mesurées à la jauge ionique du bras manipulateur en position d'épitaxie cf. Fig. I.17 (on retranche en particulier à chaque fois la pression résiduelle P dans le bâti).

La pression P' de sublimation varie *exponentiellement* avec la température T de la cellule :

$$P'(T) = P'_0 \cdot e^{-T_a/T} = P'_0 \cdot e^{-E_a/kT}$$

(où $e^{-E_a/kT}$: facteur de Boltzmann)

La température T_a (resp. énergie E_a) d'activation est propre à chaque cellule (cf. Tableau A.2). Cette valeur est capitale puisque c'est elle qui permet d'apporter les corrections ad hoc aux températures des cellules pour atteindre précisément les vitesses de croissance visées.

La vitesse V de croissance (flux Φ des molécules) étant directement proportionnelle à P' (cf. l'équation de Hertz*) on en déduit, connaissant grâce aux oscillations RHEED la vitesse à la température T , la correction ΔT à apporter pour atteindre la vitesse voulue :

$$\text{via } V(T+\Delta T) = V(T) \cdot e^{(T_a \Delta T)/(T(T+\Delta T))} (=V_0 \cdot e^{-T_a/(T+\Delta T)}, \text{ et } V(T) = V_0 \cdot e^{-T_a/T}),$$

$$\Delta T = \frac{T^2 \ln\left(\frac{V(T+\Delta T)}{V(T)}\right)}{T_a - T \ln\left(\frac{V(T+\Delta T)}{V(T)}\right)} \text{ --avec } T \text{ en Kelvins !--}$$

N.B. comme la température T_a d'activation est d'au moins 10^4 K (cf. Tableau A.2), très supérieure donc devant T –à fortiori $T \ln[V(T+\Delta T)/V(T)]$ –, ΔT se ramène donc à :

$T^2 \ln[V(T+\Delta T)/V(T)]/T_a$ où T^2/T_a est le T_0 communément employé [Mars-01], soit

$$\Delta T \approx T_0 \times \ln\left(\frac{V(T+\Delta T)}{V(T)}\right)$$

* la vitesse V varie certes aussi en $1/\sqrt{T}$ mais cela n'induit que quelques % d'écart entre températures distantes de presque 100°C (5% dans le cas du ZnTe entre 780 et 860 K), alors que la pression varie, elle, sur la même gamme d'un facteur 10 !

Charges II-VI

Charges solides (espèces sublim.)	T de repos masse at., moléc.	T_a et énergie E_a d'activation	$T_0(T)$ à T travail min. et max.	Pression P' telle que $V \approx 1$ MC/s
Zinc (Zn)	150°C 65,4 uma	14'300 K 1,23 eV	de 14° à 180°C à 20° à 260°C	$\approx 5 \times 10^{-7}$ Torr
Tellure (Te ₂)	150°C 255,2 uma	19'300 K 1,66 eV	19° à 330°C 23° à 390°C	$\approx 2 \times 10^{-6}$ Torr
ZnTe (Zn et Te ₂)	200°C	19'600 K 1,69 eV	31° à 505°C 38° à 590°C	$\approx 10^{-6}$ Torr
Cadmium (Cd)	50°C 112,4 uma	10'550 K 0,91 eV	12° à 85°C 17° à 150°C	$\approx 10^{-6}$ Torr
CdTe (Cd et Te ₂)	200°C	18'600 K 1,60 eV	26° à 420°C 34° à 525°C	$\approx 10^{-6}$ Torr
Magnésium (Mg)	100°C 24,3 uma	13'900 K 1,20 eV	23° à 290°C 35° à 425°C	$\approx 5 \times 10^{-7}$ Torr
Sélénium (Se ₂)	50°C 158 uma	16'500 K 1,42 eV	12° à 175°C 16° à 240°C	$\approx 2 \times 10^{-6}$ Torr
Manganèse (Mn)	400°C 54,9 uma	30'900 K 2,66 eV	32° à 720°C 39° à 825°C	$\approx 5 \times 10^{-7}$ Torr

Tableau A.2. Propriétés des charges du bâti II-VI (celles servant au dopage p et n , respectivement azote (gazeux 7N) et aluminium (solide), ne sont pas reportées).

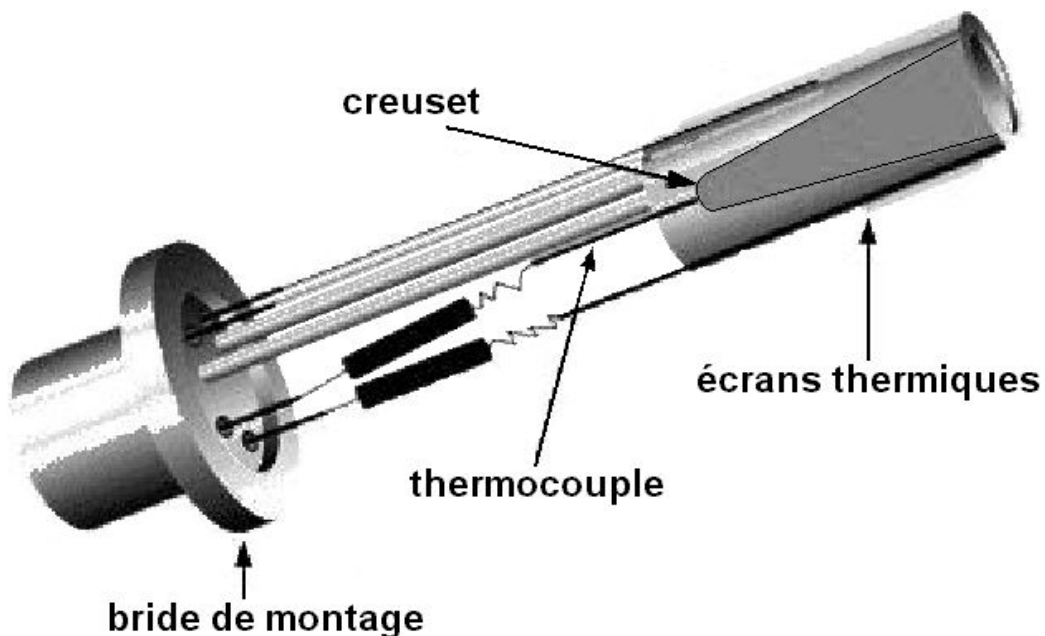
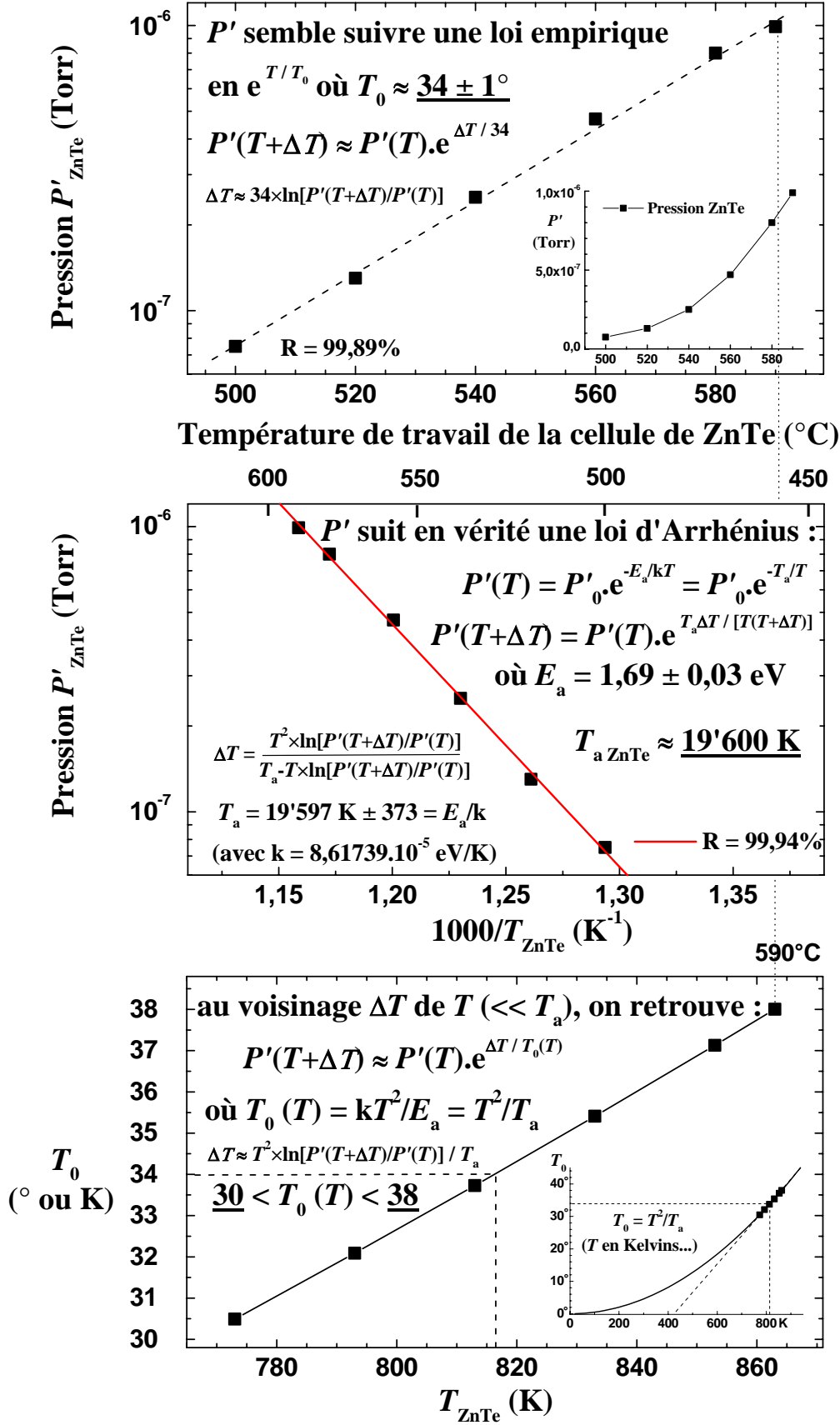


Fig. A.3. Cellule à effusion des charges solides (creuset en nitrure de bore).

Cellule de ZnTe

Fig. A.4. Pression P' de sublimation sous ultra-vide de la cellule de ZnTe.

Charges

*«Tout est poison, rien n'est poison,
c'est la dose qui fait le poison»*

Paracelse (1493-1541)

A l'heure du principe de précaution (de responsabilité dirais-je), voici quelques informations importantes glanées ci et là :

Les matériaux sublimés se déposent sur le substrat, mais aussi le porte-substrat et les parois du bâti où ils forment des dépôts pulvérulents. *«Le danger principal pour l'opérateur est pendant le nettoyage de ces éléments. Il faut se souvenir que l'action de la plupart des poisons est **cumulative** et que, si une faible dose ingérée par respiration ou contact cutané au cours d'une expérience (ouverture de bâti, rejets du groupe de pompage) peut ne pas être très dangereuse, la même dose répétée de nombreuses fois au cours des années peut créer dans l'organisme des dommages irréparables»* [Rich-00].

Il existe une échelle internationale : 'Hazard Rating' (H.R.) indiquant le niveau de toxicité et de dangerosité des charges. Elle va de 1 pour un risque faible à 3 pour un risque élevé.

Classification des éléments simples (en gras : charges du bâti II-VI) :

- H.R. 3 : Al, Ba, Be, Bi, B, Ca, **Cd**, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Fe, Gd, Ga, Hf, Hg, In, Ir, La, Li, **Mg**, **Mn**, Mo, Na, Ni, P, Re, Rb, Ru, Sb, **Se**, Sm, Sn, Si, S, Sr, Ta, **Te**, W, V, Y, Yb, **Zn**, Zr.
- H.R. 2 : Ag, Ge, Ho, Nd, Tb
- H.R. 1 : Au, C, Nb, Pd, Pr

• **Tellure (Te)** : du latin *tellus*, Terre, métalloïde cassant, blanc-bleuâtre argenté, de symétrie hexagonale, découvert en 1782 par von Reichenstein. Élément **VIB** relativement courant, on ne le trouve pourtant qu'occasionnellement à l'état natif dans la nature ; il est plus souvent combiné à d'autres métaux dont l'or (minerai de calaverite) et surtout le cuivre dont il extrait comme sous produit lors de sa purification par électrolyse. Les États-Unis, le Canada, le Pérou et le Japon en sont les plus gros producteurs.

La charge solide de tellure pur ne demande pas de préparation chimique particulière ; à mettre directement dans son creuset.

l'absence de tiret m'intrigue...

Toxicité : *«Toxique. Poison par ingestion et voie intratrachéenne. Peut être tératogène (littéralement 'qui produit des monstres'). L'exposition au tellure entraîne des nausées, des vomissements, des convulsions, des arrêts respiratoires, des dépressions du système nerveux central. Contamine le groupe de pompage et l'enceinte»* [Rich-00] p.425. *«Tellurium and its compounds are probably toxic and should be handled with care»* [HCP-95].

Sécurité : *«Dangereux. Peut réagir violemment, sous certaines conditions, avec le chlore, le fluor, les interhalogènes, certains métaux (cadmium, potassium, sodium, platine, étain, zinc). Chauffé il émet des vapeurs toxiques de Te₂»* [Rich-00] p. 425.

Densité : 6,24 (à 20°C).

Pression de vapeur (Te₂) : 1 Torr à 520°C.

Température de fusion : $T_f = 722,65 \text{ K} = 449,5 \text{ °C}$ à pression atmosphérique.

Température d'ébullition : $T_e = 989,8 \text{ °C}$ sous 1 atm.

- **Sélénium (Se)** : du grec *selênê*, Lune, métalloïde gris-acier. Élément **VIB**.

La charge solide de sélénium pur ne demande pas de préparation chimique particulière ; à mettre directement dans son creuset.

Toxicité : «*Toxique par inhalation et voie intraveineuse. Peut être **carcinogène, tumorigène et tératogène**. Peut causer des dermites et des dérangements gastrointestinaux, ainsi que de la nervosité et des dépressions. **Contamine les groupes à vide***. La sélérose chez les humains peut se déclarer à partir d'une ingestion de 3,2 mg de sélénium par jour*» [Rich-00] p. 422.

Sécurité : «*peut réagir violemment avec le carbure de baryum, le pentafluorure de brome, le carbure de calcium, Cr_2O_3 , le fluor, le nickel, l'acide nitrique, l'oxygène, le potassium, le carbure de strontium, le carbure de thorium. Émet des vapeurs toxiques de Se_2 lors de sa décomposition par chauffage*» Ibidem.

Densité : vers 4,5.

Pression de vapeur (Se_2) : 1 Torr à 356°C.

Température de fusion : $T_f = 217^\circ C$ à pression atmosphérique.

Température d'ébullition : $T_e = 690^\circ C$ à pression atmosphérique.

* à ma connaissance les pompes relarguent dans la pièce...

- **Cadmium (Cd)** : du grec *kadmeia* : la calamine, minerai de carbonate de zinc, qui a donné le mot cadmie (suie verdâtre d'oxyde de zinc et de cadmium que l'on trouve accumulée au gueulard des hauts fourneaux). Le cadmium, élément **IIB**, découvert en 1817 par Stromeyer, est un métal de transition, de structure hexagonale. Il est blanc bleuâtre, mou et très malléable (ductile donc ; il peut être découpé, comme l'étain, au couteau). Le cadmium est relativement rare : 0,5 g/tonne d'écorce terrestre (il se trouve essentiellement dans les minerais de zinc, cuivre et plomb). C'est, pour l'essentiel de sa production, un dérivé de l'industrie du zinc d'où, au final, une production en cadmium assez importante (...). Il est utilisé en très faible concentration en alliage –avec le zinc notamment–, comme couche protectrice ou encore comme pôle négatif des piles nickel-cadmium. Il est enfin utilisé dans les réacteurs nucléaires car le Cd^{113} capture très efficacement les neutrons.

A température ordinaire le cadmium s'oxyde lentement en présence d'humidité.

Avant de recharger le creuset en cadmium, la charge de Cd doit être dégraissée (bains successifs avec ultra-sons : trichlo. chaud, trichlo. froid, acétone, méthanol) et désoxydée (attaquée dans un bain bouillant acide nitrique-méthanol jusqu'à ce que la charge prenne un bel aspect brillant, puis rincée au méthanol et séchée à l'azote sec).

Toxicité : «***Carcinogène, tumorigène. Poison par inhalation, ingestion, voie sous cutanée. Mutagène. Contamine le groupe de pompage et l'enceinte***» [Rich-00] p. 405.

Voici quelques 'morceaux choisis' de la fiche toxicologique n°60 de l'INRS, Institut National de Recherche et de Sécurité (1991) :

«*Malgré une tension de vapeur faible, il émet des vapeurs bien au dessous de son point d'ébullition et même à l'état solide. Dans l'air, la vapeur de cadmium se transforme rapidement en oxyde CdO –toxique par inhalation et ingestion, danger d'effets **cumulatifs** et possibilité d'effets **irréversibles**–* (...) 'Les testicules semblent être chez les mammifères les organes les plus sensibles à la toxicité du cadmium'. 'La demi-vie biologique du produit dans l'organisme est très longue : **10 à 30 ans**... le cadmium est un toxique cumulatif... les principaux organes atteints sont les **reins**, les **poumons** et le **tissu osseux**'. Signes d'exposition : «*pertes d'appétit, nausées, laryngites et rhinites chroniques*».

Recommandations : 'en raison de la toxicité du cadmium et de ses composés et de leur cancérogénicité probable, des mesures très sévères de prévention et de protection s'imposent... **instruire le personnel des risques présentés par le cadmium et ses composés**... observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte'. 'A concentration en cadmium égale, les fumées d'oxyde sont plus nocives que les poussières du métal' » INRS 1991.

Sécurité : «Sous forme finement divisée, le cadmium métal est pyrophorique : sa température d'auto-inflammation est de 250°C. Son explosivité est accrue en présence d'une source de chaleur, d'oxydants et de métaux tels que Zn, Se, Te» [Rich-00] p. 405.

Densité : 8,642.

Pression de vapeur (Cd) : 1 Torr à 394°C.

Densité de vapeur : 3,9 (air = 1).

Température de fusion : $T_f = 722,65 \text{ K} = 320,9 \text{ °C}$ à pression atmosphérique.

Température d'ébullition : $T_e = 765 \text{ °C}$ à pression atmosphérique.

Pour l'anecdote (et afin de redorer un peu le blason du Cd) : en 1927, la conférence internationale des Poids et Mesures décida de définir le mètre comme 1'553'164,13 fois la longueur d'onde de la raie rouge du cadmium. Depuis 1983, le mètre est néanmoins défini comme le trajet parcouru par la lumière dans le vide pendant un 299'792'458^{ème} de seconde. On retrouve aussi le cadmium dans la cellule de Weston qui sert d'étalon au Volt.

- **Tellurure de Cadmium (CdTe)** : il a tendance à s'oxyder spontanément en CdTeO₃ (TeO₂). Avant de recharger la cellule en CdTe, la charge doit être dégraissée (bains successifs avec ultra-sons : trichlo. chaud, trichlo. froid, acétone, méthanol) et attaquée (bain ultrason dans un mélange brome/méthanol 1% (2 ampoules de brome dans un petit bêcher téflon de méthanol), suivi de plusieurs bains de rinçage au méthanol et enfin séchage à l'azote sec).
Température de fusion : $T_f = 1'365 \text{ K} (1'092 \text{ °C})$ sous pression atmosphérique.

- **Zinc (Zn)** : de l'allemand *zink*, qui lui-même proviendrait de *zinn*, étain. C'est un métal de transition du groupe **IIB** connu depuis l'antiquité. Il est relativement abondant (120g/tonne d'écorce terrestre), blanc-bleuâtre, de symétrie hexagonale, peu malléable, pour ne pas dire cassant à température ordinaire. Il devient malléable à température élevée. On le trouve dans la nature à l'état de sulfure : la blende ZnS appelée aussi sphalérite (qui a donné son nom à la structure *cubique* par opposition à la structure *hexagonale*)... Le zinc est très largement utilisé, que ce soit pour faire du laiton (alliage zinc-cuivre) mais aussi dans certains bronzes (alliage cuivre-étain) ou pour réaliser soudures, piles, gouttières, anodes... Il est justement aussi utilisé, par galvanisation, comme couche protectrice.

Avant de recharger le creuset en zinc, la charge Zn doit être dégraissée (bains successifs avec ultra-sons : trichlo. chaud, trichlo. froid, acétone, méthanol) et attaquée (bain dans un mélange bouillant acide nitrique/méthanol jusqu'à ce que la charge prenne un bel aspect brillant, puis rinçage au méthanol et séchage à l'azote sec).

Toxicité : «Émet des **vapeurs toxiques de ZnO** lorsqu'il se décompose par chauffage. irritant pour la peau. Son ingestion provoque des toux et des transpirations. La poudre de zinc pure est relativement non toxique par inhalation, mais les impuretés telles que Cd, Sb, As, Pb peuvent la rendre dangereuse et provoquer des nausées» [Rich-00] p.428.

Sécurité : «poudre pouvant s'enflammer spontanément dans l'air si elle est sèche. Incompatible avec NH₄NO₃, BaO₂, Cd, les chlorates, Cl₂, ClF₃, CrO₃, K₂O₂, Se, NaClO₃, Na₂O₂, S, Te, CaCl₂, les métaux catalytiques, les halocarbones etc» Ibidem.

Densité : 7,13

Tension ou pression de vapeur : 1 Torr à 487 °C, Densité de vapeur : 2,5 (air = 1)

Température de fusion : $T_f = 692,73 \text{ K} = 419,6 \text{ °C}$ à pression atmosphérique.

Température d'ébullition : $T_e = 907 \text{ °C}$ sous un bar (906°C sous une atmosphère).

- **Tellurure de Zinc (ZnTe)** : vapeurs essentiellement de Zn et Te₂.
Température de fusion : $T_f = 1'568 \text{ K} (1'295 \text{ °C})$ sous pression atmosphérique.

- **Magnésium (Mg)** : de Magnésie, ancienne région grecque, la *magnesia alba* désignait le carbonate de magnésium. Découvert en 1829 par Bussy, le magnésium est un élément du groupe **IIA** i.e. un alcalino-terreux. C'est un métal solide, blanc argenté, moyennement dur, de structure hexagonale. Le magnésium est extrêmement abondant dans l'écorce terrestre quoique, pour l'ironie, il soit le plus souvent extrait de l'eau de mer. N.B. A l'état de poudre, il est très inflammable (combustion extrêmement exothermique émettant une lumière très intense) ; il est donc utilisé en pyrotechnie, dans les flashes, ainsi que les bombes incendiaires (...). Il s'oxyde enfin très facilement à l'air. A garder donc à l'abri de l'humidité, de l'eau etc. Avant de recharger la cellule en magnésium, la charge de Mg doit être dégraissée (bains successifs avec ultra-sons : trichlo. chaud, trichlo. froid, acétone, méthanol) et désoxydée (attaquée dans un bain d'acide nitrique dilué (5 à 10% d' HNO_3), rincée à l'eau désionisée et séchée à l'azote sec). La charge de Mg sera ultérieurement précautionneusement dégazée.

Toxicité : «*Poison par ingestion. La poudre fine peut s'enflammer sur la peau, causant des brûlures. Les particules qui pénètrent dans la peau peuvent créer des plaies longues à guérir*» [Rich-00] p. 414.

Sécurité : «*s'enflamme très facilement sous forme pulvérulente. Des mélanges de poudre de magnésium et de méthanol sont plus puissants que certains explosifs militaires. Réactions violentes avec de très nombreux produits chimiques. Incompatibilité avec le mélange aluminium plus KClO_4 , CaC , les carbonates, l'oxygène liquide, les cyanures métalliques, les phosphates, les sulfates etc*» Ibidem.

Densité : 1,74 (à 20°C) ; un des métaux les plus légers (utilisé pour cela dans l'aéronautique)

Pression de vapeur : 1 Torr à 321°C.

Température de fusion : $T_f = 922 \text{ K}$ (649 °C) à pression atmosphérique.

Température d'ébullition : $T_e = 1'107^\circ\text{C}$ sous 1 atm.

- **Manganèse (Mn)** : de même origine étymologique que le magnésium. Isolé en 1774 par Gahn, c'est un élément de transition appartenant au groupe **VIIA** ($[\text{Ar}]3d^5 4s^2$). Très répandu (MnO_2 , pyrolusite), il peut se présenter sous trois formes allotropiques de symétrie hexagonale ou cubique. C'est un métal cassant, de couleur gris rougeâtre ou argentée, utilisé dans les verres, les céramiques, les alliages, les matériaux magnétiques...

Le Mn 'piège' l'air ; la charge sera donc elle aussi à dégazer précautionneusement.

Toxicité : «*Toxique par inhalation, entraîne des dégénérescences du cerveau et des faiblesses musculaires. Irritant pour la peau et les yeux. Peut être carcinogène et tumorigène. Mutagène*» [Rich-00] p. 416.

Sécurité : «*inflammable sous forme de poudre fine. La poussière peut être pyrophorique et exploser si on la chauffe dans du CO_2 . Des mélanges de poudres d'aluminium et de manganèse peuvent exploser à l'air. Le métal en poudre peut s'enflammer au contact du fluor, de l'eau oxygénée, et en présence de chaleur du chlore ou du SO_2 . Réaction violente avec NO_2 et les oxydants*» Ibidem.

Densité : 7,20

Pression de vapeur : 1 Torr à 1'292°C.

Température de fusion : $T_f \approx 1'245^\circ\text{C}$ sous 1 atm.

Température d'ébullition : $T_e = 2'150^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique.

- **Aluminium (Al)** : du latin *alumen*, alun (sulfate double d'aluminium et de potassium, servant à la clarification des eaux et à fixer les teintures). Métal blanc, brillant, léger, ductile et malléable. Il s'oxyde à l'air avec formation d'alumine à sa surface.

Toxicité : «*bien qu'il ne soit pas considéré comme un poison industriel, l'inhalation de poudre très fine peut causer des fibroses pulmonaires*» [Rich-00] p. 401.

Sécurité : «C'est un matériau réactif, dangereux dans ses formes pulvérulentes. L'aluminium en poudre réagit de façon explosive avec $KClO_4 + Ba(NO_3)_2 + KNO_3 + H_2O$. Des réactions brutales peuvent se produire lors du chauffage avec des oxydes ou des sulfures, ainsi qu'avec de nombreux halocarbones (composés de la famille du chlore). La poudre d'aluminium peut s'enflammer, chauffée avec Sb (antimoine), As, $SbCl_3$ (en vapeur), $AsCl_3$, $SbCl_3$, Se_2Cl_2 et PCl_5 (vapeurs)» Ibidem.

Densité : 2,702

Pression de vapeur : 1 Torr à 1'284°C.

Température de fusion : $T_f = 933,25 \text{ K}$ (660 °C) sous 1 atm.

Température d'ébullition : $T_e = 2'450^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique.

- **Azote (N)** : du grec *zoe* précédé du *a* privatif : littéralement 'qui n'entretient pas la vie' quoique l'air en contienne déjà 78%, cependant le **risque d'anoxie** n'est pas à négliger dès que ce taux atteint 90% d'où son nom... Son symbole chimique, N, vient de son ancien nom de nitrogène, du grec *nitron*, la salpêtre et *genos*, engendrer. Corps simple gazeux, incolore, inodore, insipide et inerte. Température d'ébullition : $T_e = 77 \text{ K} = -196^\circ\text{C}$ d'où son usage en cryogénie...

Ce n'est certes pas une charge mais comme il est sublimé dans le bâti... (pompe à Ti-sublim.)

- **Titane (Ti)** : Métal blanc brillant (cf. les filaments de titane régulièrement sublimés dans la chambre de croissance pour y entretenir l'ultra-vide ; c'est en particulier un des seuls pompages à fixation qui réussisse à piéger l'hydrogène et les gaz rares littéralement 'enterrés' sous les couches sublimées). Sublimé, c'est une poudre amorphe gris-foncée.

Toxicité : peut être **carcinogène** et **tumorigène**.

Sécurité : **Dangereux**. La poudre de titane peut s'enflammer spontanément dans l'air. Les feux de titane peuvent être contrôlés par l'emploi d'argon ou d'hélium.

Densité : 4,5 (à 20°C)

Température d'auto-ignition : 1'200°C pour le métal solide, 250°C pour la poudre.

Température de fusion : $T_f = 1'677^\circ\text{C}$.

Température d'ébullition : $T_e = 3'277^\circ\text{C}$.

Après les charges, ...les creusets (tous en nitrure de bore sur notre bâti)

- **Creusets** :

Le creuset (cf. Fig. A.2) permet d'évaporer davantage de matière (plusieurs dizaines de grammes) qu'une nacelle ou une barquette. Il faut toutefois qu'il soit fabriqué dans un matériau *stable thermiquement* et *non-contaminant*. C'est le cas du nitrure de bore (BN) et des oxydes réfractaires comme le SiO_2 vitreux ($T_f = 1'983 \text{ K}$) ou le MgO fritté ($T_f = 3'073 \text{ K}$). Néanmoins, tandis que le MgO a une résistance médiocre aux contraintes thermiques, le SiO_2 –dont la résistance est excellente– présente, lui, un risque important de transfert d'oxygène à des métaux tels Al ou Mg... Le **nitrure de bore** présente, lui, *une excellente résistance aux chocs thermiques* et contrairement à la plupart des oxydes céramiques, il n'est pas attaqué par l'Al en fusion (motif majeur de son utilisation). Le nitrure de bore est un matériau blanc, isolant, dont la structure est analogue à celle du graphite. Relativement mou, il s'usine bien. Il a toutefois tendance à absorber la vapeur d'eau ; il doit donc être *dégazé* avant d'être utilisé...

N.B. l'alliage de deux matériaux s'accompagnant d'une diminution considérable de son point de fusion (eutectique), il est important que creuset et charge ne s'allient pas, sinon il y aura décomposition du creuset avec la température.

- **Moly-blocks**

Molybdène (Mo), du grec *molubdos*, plomb ! ; ‘qui présente la couleur du plomb’ (la molybdénite, MoS_2 , fut longtemps prise pour un minéral de plomb...). Métal blanc-argent, dur, cassant et peu fusible. Conséquence de son haut point de fusion ($2'617^\circ\text{C}$!), le molybdène est *très peu volatil* ; porté à 1820°C , sa pression de vapeur n’est encore que de 10^{-6} Torr... enfin ses coefficients de dilatation thermique sont, sur la gamme $[0-1000^\circ\text{C}]$ nous intéressent de seulement 0,5%. Toutes ces propriétés en font le matériau de prédilection pour fabriquer les porte-substrats ou ‘Moly-blocks’. A noter toutefois que, comme tous les métaux réfractaires, à force d’être chauffé sous vide le Mo se *fragilise* et devient cassant (quant aux bains d’acide chlorhydrique ils n’arrangent pas les choses, cf. les picots qui cassent).

Densité : 10,2 (à 25°C)

Pression de vapeur : 1 Torr à $3'102^\circ\text{C}$.

Température de fusion : $T_f = 2'890\text{ K}$ ($2'617^\circ\text{C}$!); seuls 4 autres métaux : le tantale (Ta), le tungstène (W), le rhénium (Re) et l’osmium (Os), le ‘surpassent’ avec respectivement $3'287$, $3'680$, $3'453$ et $3'300\text{ K}$. Tous ces métaux sont dits réfractaires.

Température d’ébullition : $T_e \approx 4'825^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique.

Procédure de nettoyage des molyblocks (après croissance) :

enlèvement (sous hotte acide) du gallium de collage et de toute trace de métal (indium, étain):

- bain d’acide chlorhydrique concentré (HCl à 37%) jusqu’à ce qu’il n’y ait plus de bulles (tant qu’il reste des traces métalliques il y a dégagement d’ H_2),
- bain d’arrêt dans l’eau désionisée (DI) ; le Mo-block est encore auréolé de II-VI,
- bain de rinçage sous flux continu d’eau DI jusqu’à ce que la résistance de l’eau, mesurée par un résistimètre, soit de l’ordre de $10\text{ M}\Omega$,
- séchage du molyblock sous toutes ses coutures à l’azote sec (c’est là qu’on se rend compte combien l’eau n’est pas volatile en comparaison d’un solvant).

enlèvement des II-VI (hotte brome) :

- bain brome/méthanol 0,5% (une capsule de brome dans un bêcher téflon de méthanol) plus ultrasons jusqu’à ce qu’il n’y ait plus de traces de II-VI.
- bain d’arrêt au méthanol,
- bains de rinçage à l’isopropanol,
- séchage à l’azote : nettement plus rapide que le précédent...

Le Mo-block a alors une surface uniformément mate (aspect d’aluminium mat) sans plus aucunes traces ni auréoles.

Attention : le molybdène s’oxyde à l’air ; ces oxydes, volatils, sont susceptibles de polluer ultérieurement la chambre lorsque le Mo-block sera chauffé... Les Mo-blocks sont donc à rentrer dans une boîte hermétique en surpression d’azote.

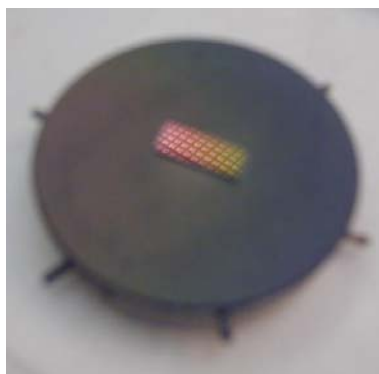


Fig. A.5. Moly-block et son échantillon encore collé dessus après épitaxie (M1402).

Au tour des substrats enfin :

- **Substrats :** $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 5, 12, 15\%$) ou ZnTe-(001)
de typiquement 5×5 mm

Procédure de dégraissage/enlèvement de leur zone écroûie en surface :

dégraissage (hotte solvant) :

- substrats posés en face arrière sur une nacelle en ‘quartz’ –silice pure– à fond plat
- bain de trichloroéthylène chaud d’au moins 5 min.,
- bain de trichlo. (5 min.),
- bain d’acétone (5 min.),
- bain de méthanol puis séchage à l’azote sec afin que l’action corrosive du brome puisse se faire.

enlèvement de la zone écroûie (hotte brome) :

- attaque brome/méthanol 1%, 2 min. (mélange à réaliser au moins 5 min. avant l’attaque, à homogénéiser aux ultrasons et à tempérer par l’attaque d’un échantillon témoin, env. 1 min., afin de ‘calmer’ la solution... encore très réactive). N.B. comme la lumière active la réaction, l’attaque du substrat doit se faire dans l’obscurité.
- bain d’arrêt dans un bêcher de méthanol,
- bains de rinçage plusieurs minutes dans l’isopropanol, séchage à l’azote sec.

collage au gallium du substrat sur son molyblock (mettre un masque) :

- enduire le centre du molyblock, posé sur une chaufferette, d’un peu de gallium (très peu y suffit),
- mouiller en gallium la face arrière du substrat en le passant sur le molyblock puis enlever le surplus de Ga avec un texwipe.
- déposer et déplacer délicatement le substrat sur la zone centrale du Mo-block jusqu’à ce qu’il se ‘fige’ ; le substrat tient alors par simple capillarité sur le Mo-block grâce au Ga (on peut s’en assurer en tapotant, toujours avec une pince, le Mo-block).

attaque au brome/méthanol (0,5%) de l’ensemble substrat/Mo-block :

- attaque 30 s (toujours dans l’obscurité),
- bain d’arrêt au méthanol,
- bains de rinçage à isopropanol,
- transfert dans l’isopro. jusqu’à la chambre d’introduction du bâti d’épitaxie.

N.B. les substrats ‘*epi-ready*’ ne nécessitent pas une chimie aussi lourde.

Au propos du gallium :

Gallium (Ga), du latin *gallia*, Gaule mais aussi parce que *gallus*, coq, est un clin d’œil à son découvreur : Lecoq de Boisbaudran. Métal tantôt liquide (belle couleur argentée), tantôt solide (gris). C’est un sous-produit de l’extraction de l’aluminium, il est extrêmement fusible...

Il sert, liquide, à coller les substrats sur leurs porte-substrats par capillarité.

Densité : 5,904 à l’état solide (à 29,6°C), 6,905 à l’état liquide (à 29,8°C)

Température de fusion : $T_f = 29,75^\circ\text{C}$ (302,90 K)

Point d’ébullition : $T_e = 2'403^\circ\text{C}$ sous une atmosphère.

De même que pour les charges, il vaut mieux connaître les produits chimiques qu'on manipule :

- Chlorure d'hydrogène, HCl, acide fort **corrosif (C)** et **irritant (Xi)** il attaque les métaux en libérant de l'hydrogène : risque d'explosion donc (fiche INRS n°13).
- Trichloroéthylène, $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, solvant organique **nocif (Xn)** et volatil (fiche INRS n°22).
- Méthanol, $\text{CH}_3\text{-OH}$, solvant organique **toxique (T)** et facilement **inflammable (F)** (fiche INRS n°5).
- Brome, Br_2 , **très toxique (T+)** et **corrosif (C)**, d'odeur fétide, *bromos* en grec (fiche INRS n°27). Le brome, le mercure et le gallium sont les trois seuls éléments simples existant à l'état liquide dans les conditions normales de température et de pression.
- Acétone, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, solvant organique très **volatil** (fiche INRS n°3).
- Isopropanol, $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$, **à substituer au méthanol chaque fois que cela est possible**, il a cependant une action narcotique sur le système nerveux (fiche INRS n°66).

Références bibliographiques de l'annexe MBE

[Feld-88] R.D. Feldman, R.F. Austin, P.M. Bridenbaugh, A.M. Johnson, W.M. Simpson, B.A. Wilson, C.E. Bonner, «*Effects of Zn to Te ratio on the molecular-beam epitaxy growth of ZnTe on GaAs*», J. Appl. Phys. 64 (1988) 1191-1195.

[HCP-95] «*Handbook of Chemistry and Physics*», 76th edition, (1995-96).

[Lent-89] G. Lentz, A. Ponchet, N. Magnéa, H. Mariette, «*Growth control of CdTe/CdZnTe (001) strained-layer superlattices by reflection high-energy electron diffraction oscillations*», J. Appl. Phys. 64 (1989) 1191-1195.

[Mars-01] L. Marsal, «*Élaboration et caractérisation de nanostructures auto-organisées de semi-conducteurs II-VI*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (28 mars 2001), p.40.

[Rich-00] A. Richardt, I. Richardt, «*Les Évaporations sous Vide*», Éditions In Fine, Paris (2000).

B Annexe Elasticité

• Loi de Hooke	224
• Notation de Voigt	224
• Constantes élastiques de quelques métaux cubiques	228
• Contraintes uniaxiale & biaxiale	229
• Équation de Stoney	230
• Constantes élastiques des semiconducteurs cubiques	231
• Réponse élastique des semiconducteurs cubiques	233
• Relations de Born et de Keating	235
• Quelques systèmes semiconducteurs désaccordés	237
• Modèle empirique de relaxation des contraintes de People et Bean	238

- **Loi de Hooke**

«Quand on s'avance dans les délicatesses et la structure fine d'une connaissance passionnément poursuivie et approfondie, il arrive presque nécessairement que l'on perde de vue certaines difficultés élémentaires, certaines conventions initiales, qu'il n'est pas mauvais que l'ingénuité d'un passant ravive tout à coup»
Paul Valéry (1871-1945)

Dès 1638, référence est faite chez Galilée, dans une discussion introductive à son ouvrage *«Deux Nouvelles sciences»*, à la *«résistance que les corps solides opposent à la fracture»*. Il faudra néanmoins attendre 1676 pour que Robert Hooke publie deux anagrammes* –afin de pouvoir justifier de l'antériorité de ses découvertes (...), anagrammes qu'il décodera publiquement deux ans plus tard : ce sera l'invention du dynamomètre et l'énoncé de la loi passée dans la postérité sous son nom : la 'loi de Hooke' $F = k \cdot \Delta L$ qui relie la variation de longueur ΔL d'un 'matériau élastique' à la force F qu'on lui applique** – tant du moins qu'on reste dans le domaine d'élasticité dudit matériau (N.B. il en est d'autres, tel le plomb, qui une fois déformés ne reviennent pas à leur forme initiale : on parle alors de 'matériaux plastiques')–.

Il faudra encore attendre près d'un siècle et demi pour qu'en 1822 Augustin Louis Cauchy introduise les notions fondamentales de contrainte et de déformation :

- La contrainte σ subie par un solide est définie comme le rapport de la force qui lui est appliquée par la surface sur laquelle elle s'applique ; elle a donc la dimension d'une pression et s'exprime en Pascals ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 10 \text{ dynes/cm}^2$). La moindre contrainte se chiffrant rapidement en millions voire milliards de Pascals ; on recourt plutôt au MPa (10^6 Pa) voire GPa (10^9 Pa).
- La déformation ε est la variation relative de longueur : $\Delta L/L$ –sans dimension donc–.

La loi de Hooke se réécrit donc $\sigma = Y \cdot \varepsilon$ où Y est le module d'Young du matériau (en hommage à Thomas Young plus connu pour ses travaux en optique).

* Cf. la composition de la poudre à canon 'anagrammatisée' par Roger Bacon (1212/1220-1292).

** *«La puissance (c'est-à-dire la force) d'un ressort quelconque est dans le même rapport avec la tension. Alors si une puissance (force) l'étire ou le comprime d'un espace, deux forces l'étirent ou le compriment de deux espaces, trois l'étirent ou le compriment de trois et ainsi de suite»* R. Hooke.

- **Notation matricielle de Voigt (1910) :**

La loi de Hooke $\sigma = Y \cdot \varepsilon$ s'écrit, pour un corps cristallin, $[\sigma_{ij}] = [C_{ijkl}][\varepsilon_{kl}]$ où $(i,j,k,l) \in \{1; 3\}$ ⁴
où $[\sigma_{ij}]$ est le tenseur des contraintes ('stress tensor'),
 $[C_{ijkl}]$ le tenseur des rigidités ('stiffness tensor') et
 $[\varepsilon_{kl}]$ celui des déformations ('strain tensor').

De même on déduit de $\varepsilon = \sigma/Y$: $[\varepsilon_{ij}] = [S_{ijkl}][\sigma_{kl}]$ où $(i,j,k,l) \in \{1; 3\}$ ⁴
où $[S_{ijkl}] = [C_{ijkl}]^{-1}$ est le tenseur des souplesses ('compliance tensor').

«A stiff crystal has a high value of its stiffness,
a compliant crystal of its compliance» [Nye-64] p. 131

Les tenseurs des déformations $[\varepsilon_{ij}]$ et des contraintes $[\sigma_{ij}]$ sont de rang 2 dans \mathbb{R}^3 ; ils comptent donc $3^2 = 9$ composantes et comme ils sont symétriques : $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$; on se ramène donc à $3+2+1 = 6$ composantes indépendantes, soit, pour le tenseur des contraintes :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} = \sigma_1 & \sigma_{12} = \sigma_6 & \sigma_{13} = \sigma_5 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} = \sigma_2 & \sigma_{23} = \sigma_4 \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} = \sigma_3 \end{bmatrix}$$

que l'on peut écrire, selon la notation matricielle de Voigt, comme un vecteur $[\sigma_m]$ où $m \in \{1 ; 6\}$:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}$$

Passage d'une notation à l'autre :

Notation tensorielle : ij ou $kl = 11, 22, 33, 23$ ou $32, 13$ ou $31, 12$ ou 21 .

Notation matricielle : m ou $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

N.B. Les mêmes conventions s'appliquent ultérieurement aux tenseurs des souplesses $[S_{ijkl}]$ et des rigidités $[C_{ijkl}]$ devenant $[S_{mn}]$ et $[C_{mn}]$.

Pour le tenseur des déformations, il y a quelques coefficients $1/2^*$ en plus :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} = \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} = 1/2 \varepsilon_6 & \varepsilon_{13} = 1/2 \varepsilon_5 \\ 1/2 \varepsilon_6 & \varepsilon_{22} = \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} = 1/2 \varepsilon_4 \\ 1/2 \varepsilon_5 & 1/2 \varepsilon_4 & \varepsilon_{33} = \varepsilon_3 \end{bmatrix}$$

que l'on réécrit donc, selon la notation de Voigt, comme un vecteur $[\varepsilon_n]$ où $n \in \{1 ; 6\}$:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

* cf. $\sigma_{11} = \sigma_1 = C_{11kl} \varepsilon_{kl}$ où $(k, l) \in \{1 ; 3\}^2$

$$\begin{aligned} &= C_{1111} \varepsilon_{11} + C_{1112} \varepsilon_{12} + C_{1113} \varepsilon_{13} + C_{1121} \varepsilon_{21} + C_{1122} \varepsilon_{22} + C_{1123} \varepsilon_{23} + C_{1131} \varepsilon_{31} + C_{1132} \varepsilon_{32} + C_{1133} \varepsilon_{33} \\ &= C_{11} \varepsilon_1 + C_{16} (1/2 \varepsilon_6) + C_{15} (1/2 \varepsilon_5) + C_{16} (1/2 \varepsilon_6) + C_{12} \varepsilon_2 + C_{14} (1/2 \varepsilon_4) + C_{15} (1/2 \varepsilon_5) + C_{14} (1/2 \varepsilon_4) + C_{13} \varepsilon_3 \\ &= C_{11} \varepsilon_1 + C_{12} \varepsilon_2 + C_{13} \varepsilon_3 + C_{14} \varepsilon_4 + C_{15} \varepsilon_5 + C_{16} \varepsilon_6 \quad \text{i.e. } \sigma_1 = C_{1n} \varepsilon_n \text{ où } n \in \{1 ; 6\} \end{aligned}$$

On passe donc de $[\sigma_{ij}] = [C_{ijkl}][\varepsilon_{kl}]$ à $[\sigma_m] = [C_{mn}][\varepsilon_n]$, loi de Hooke ‘compacte’.

Quant aux tenseurs des souplesses $[S_{ijkl}]$ et d’élasticité $[C_{ijkl}]$, ils sont de rang 4 dans \mathbb{R}^3 ; ils comptent donc, dans l’absolu $3^4 = 81$ composantes (...). Comme ils sont cependant eux aussi symétriques on se ramène à $(3+2+1)^2 = 36$ composantes indépendantes, soit –toujours en notation de Voigt– des matrices $[S_{mn}]$ et $[C_{mn}]$ 6×6 via $C_{11\ 11} = C_{11}$, $C_{11\ 12} = C_{16}$, $C_{11\ 22} = C_{12}$...

Des considérations énergétiques révèlent que cette matrice est elle aussi symétrique ; on se ramène donc à $6+5+4+3+2+1 = 6*7/2 = 21$ composantes indépendantes...

Enfin dans le cas des cristaux semi-conducteurs de structure diamant (Si, Ge) ou blende (GaAs, CdTe, ZnTe) qui appartiennent à un groupe de symétrie cubique non isotrope élastiquement, on n’a plus que 3 composantes indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} ou encore, les modules d’Young $Y_{\langle 001 \rangle}$, de cisaillement $\mu_{\langle 001 \rangle}$ et le coefficient de Poisson $\nu_{\langle 001 \rangle}$, où $\langle 001 \rangle$ est une des directions cristallines ‘001’ : $[001]$, $[010]$...

Du fait des structures cristallines diamant et blende, on ne peut pas considérer les cristaux semi-conducteurs cubiques comme élastiquement isotropes ; cette hypothèse aurait permis de ne se ramener plus qu’à deux composantes élastiques indépendantes (cf. ci-après les essais en ce sens de Born puis Keating) : $Y_{\langle 001 \rangle}$ & $\nu_{\langle 001 \rangle}$ par exemple (via $\mu_{\langle 001 \rangle} = Y_{\langle 001 \rangle} / 2(1 + \nu_{\langle 001 \rangle})$), ou encore les deux coefficients de Lamé λ et μ (où μ est encore le coefficient de cisaillement) avec les relations suivantes pour le tenseur $[C_{ij}]$ des rigidités :

$$\begin{aligned} C_{11} &= C_{22} = C_{33} = \lambda + 2\mu, \\ C_{12} &= C_{13} = C_{23} = \lambda, \\ C_{44} &= C_{55} = C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) = \mu > 0. \end{aligned}$$

Soit, pour un cristal isotrope dans le référentiel cristallographique :

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}$$

Dans le cas qui nous intéresse des cristaux cubiques *non élastiquement isotropes*, la loi de Hooke s’écrit tout simplement en notation de Voigt dans le référentiel cristallographique :

via $[\sigma_m] = [C_{mn}][\varepsilon_n]$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

que l'on rencontre souvent écrite sous la forme mixte :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{bmatrix}$$

d'où l'apparition des ' $2C_{44}$ ' si on s'attache aux σ_{ij} & ε_{ij} avec les C_{mn} :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix}$$

Le tenseur des souplesses $[S_{nm}]$ s'écrit, en fonction des trois composantes indépendantes $Y_{<001>}$, $\nu_{<001>}$ & $\mu_{<001>}$:

$$\begin{aligned} S_{11} &= S_{22} = S_{33} = 1/Y_{<001>}, \\ S_{12} &= S_{13} = S_{23} = -\nu_{<001>}/Y_{<001>}, \\ S_{44} &= S_{55} = S_{66} = 1/\mu_{<001>} = 1/C_{44} \end{aligned}$$

Soit la loi de Hooke $\boxed{[\varepsilon_n] = [S_{nm}][\sigma_m]}$ dans le référentiel cristallographique :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/Y & -\nu/Y & -\nu/Y & 0 & 0 & 0 \\ -\nu/Y & 1/Y & -\nu/Y & 0 & 0 & 0 \\ -\nu/Y & -\nu/Y & 1/Y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\mu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}$$

On peut réécrire la loi de Hooke sous la forme mixte (avec l'apparition des ' $\frac{1}{2}S_{44}$ ' si on s'attache aux ε_{ij} & σ_{ij} avec les S_{nm}) :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}S_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix}$$

N.B. si on veut remonter aux S_{ijkl} on a les relations :

$S_{ijkl} = S_{nm}$ pour n et $m = 1, 2$ ou 3

$S_{ijkl} = \frac{1}{2} S_{nm}$ * pour n ou $m = 4, 5, 6$ (ou exclusif)

& $S_{ijkl} = \frac{1}{4} S_{nm}$ ** pour n et $m = 4, 5, 6$.

* cf. $\varepsilon_{11} = \varepsilon_1 = S_{11kl} \sigma_{kl}$ où $(k, l) \in \{1; 3\}^2$

$= S_{1111} \sigma_{11} + S_{1112} \sigma_{12} + S_{1113} \sigma_{13} + S_{1121} \sigma_{21} + S_{1122} \sigma_{22} + S_{1123} \sigma_{23} + S_{1131} \sigma_{31} + S_{1132} \sigma_{32} + S_{1133} \sigma_{33}$

$= S_{11} \sigma_1 + \frac{1}{2} S_{16} \sigma_6 + \frac{1}{2} S_{15} \sigma_5 + \frac{1}{2} S_{16} \sigma_6 + S_{12} \sigma_2 + \frac{1}{2} S_{14} \sigma_4 + \frac{1}{2} S_{15} \sigma_5 + \frac{1}{2} S_{14} \sigma_4 + S_{13} \sigma_3$

$= S_{11} \sigma_1 + S_{12} \sigma_2 + S_{13} \sigma_3 + S_{14} \sigma_4 + S_{15} \sigma_5 + S_{16} \sigma_6$

i.e. $\varepsilon_1 = S_{1m} \sigma_m$ où $m \in \{1; 6\}$ (Voigt)

** cf. $\varepsilon_{12} = \frac{1}{2} \varepsilon_6 = S_{12kl} \sigma_{kl}$ où $(k, l) \in \{1; 3\}^2$

$= S_{1211} \sigma_{11} + S_{1212} \sigma_{12} + S_{1213} \sigma_{13} + S_{1221} \sigma_{21} + S_{1222} \sigma_{22} + S_{1223} \sigma_{23} + S_{1231} \sigma_{31} + S_{1232} \sigma_{32} + S_{1233} \sigma_{33}$

$= \frac{1}{2} S_{61} \sigma_1 + \frac{1}{4} S_{66} \sigma_6 + \frac{1}{4} S_{65} \sigma_5 + \frac{1}{4} S_{66} \sigma_6 + \frac{1}{2} S_{62} \sigma_2 + \frac{1}{4} S_{64} \sigma_4 + \frac{1}{4} S_{65} \sigma_5 + \frac{1}{4} S_{64} \sigma_4 + \frac{1}{2} S_{63} \sigma_3$

$= \frac{1}{2} S_{61} \sigma_1 + \frac{1}{2} S_{62} \sigma_2 + \frac{1}{2} S_{63} \sigma_3 + \frac{1}{2} S_{64} \sigma_4 + \frac{1}{2} S_{65} \sigma_5 + \frac{1}{2} S_{66} \sigma_6$

i.e. $\varepsilon_6 = S_{6m} \sigma_m$ où $m \in \{1; 6\}$ (Voigt)

«the placing of the 2's and 4's in the definitions of the S_{ij} conforms to established practice, to the recommendations in Standards on piezoelectric crystals (1949), and to the usage introduced by Voigt (1910). Wooster (1938) adopts the reverse procedure. Because of the two possibilities definitions care is needed when looking up numerical values» [Nye-64] p.135

• Constantes élastiques de quelques métaux cubiques

Source : cours de DEA d'O. Thomas

Métaux c.f.c.	a (Å)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	A (Ø)	$Y_{<001>}$ (GPa)	$Y_{<111>}$ (GPa)	$\nu_{<001>}$ (Ø)	$\nu_{<111>}$ (Ø)
Cu	3,620	168,4	121,4	75,4	3,208	66,69	191,15	0,419	0,268
Ag	4,08	124	93,4	46,1	3,013	43,75	120,44	0,430	0,306
Au	4,09	186	157	42	2,897	42,27	116,24	0,458	0,384
Ni	3,536	246,5	147,3	124,7	2,514	136,31	304,03	0,374	0,219
γ-Fe	3,564	238	133	110	2,095	142,64	270,88	0,358	0,231
Al	4,045	112	66	27,9	1,213	63,06	75,11	0,371	0,346
W (c.c.)	3,256	501	198	151,4	0,999	388,83	388,61	0,283	0,283
Cr (c.c.) (c.f.c.)	2,979 3,649	350	57,8	101	0,691	333,62	248,99	0,142	0,233

Les désaccords de maille qui en résultent vont de -2% pour le système Au sur Ag-(001), à $+1,6\%$ pour le Fe/Cu, $+2,4\%$ pour Ni/Cu et $-3,1\%$ pour Cr(3,649)/Ni.

Ce sont ces systèmes qui firent l'objet des premières études expérimentales sur la relaxation des contraintes hétéroépitaxiales (cf. Matthews et Jesser au chapitre II).

Contraintes uniaxiale et biaxiale
 –en notation matricielle (Voigt) pour un matériau cubique–

- **Contrainte uniaxiale :** $\sigma_{\text{uni}} = Y\varepsilon_{//}$ (appliquée suivant l'axe [100])

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{//} \\ \varepsilon_{\perp} \\ \varepsilon_{\perp} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

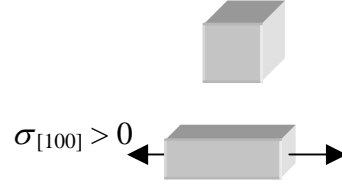


Fig. B.1. Cube étiré suivant une direction.

où $S_{11} = 1/Y_{<001>}$ et $S_{12} = -\nu_{<001>}/Y_{<001>}$

$$\text{soit : } \varepsilon_{//[100]} = S_{11}\sigma_{[100]} = \frac{\sigma_{[100]}}{Y_{<001>}}$$

$$\& \varepsilon_{\perp[010] \& [001]} = S_{12}\sigma_{[100]} = \frac{-\nu_{<001>}\sigma_{[100]}}{Y_{<001>}} = -\nu\varepsilon_{//[100]}$$

- **Contrainte biaxiale :** $\sigma_{\text{bi}} = M\varepsilon_{//}$ (appliquée dans le plan (001))

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma \\ \sigma \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{//} \\ \varepsilon_{//} \\ \varepsilon_{\perp} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

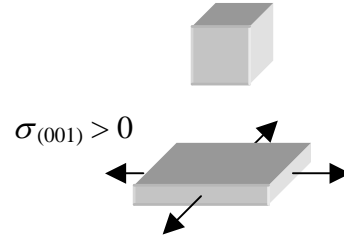


Fig. B.2. Cube étiré suivant deux directions.

$$\text{soit : } \sigma_{(001)} = \frac{1}{S_{11} + S_{12}} \varepsilon_{//(001)} = \frac{Y_{<001>}}{1 - \nu_{<001>}} \varepsilon_{//(001)} = M_{(001)} \varepsilon_{//(001)},$$

où $M_{(001)}$: module d'Young en contrainte biaxiale dans le plan (001).

$$\text{N.B. } \varepsilon_{\perp[001]} = 2S_{12}\sigma = \frac{-2\nu_{<001>}}{Y_{<001>}} \sigma = \frac{-2\nu_{<001>}}{1 - \nu_{<001>}} \varepsilon_{//} \approx -\rho_{(001)} \varepsilon_{//(001)} \text{ et via } \nu_{<001>} \approx 1/3, \varepsilon_{\perp} \approx -\varepsilon_{//}.$$

La contrainte biaxiale peut aussi se voir comme deux uniaxiales $\sigma_{[100]}$ & $\sigma_{[010]}$ superposées : soit, dans la direction [100] :

$$\varepsilon_{[100]} = \varepsilon_{//[100]} + \varepsilon_{\perp[100]} = \frac{\sigma_{[100]}}{Y_{<001>}} + \frac{-\nu_{<001>}\sigma_{[010]}}{Y_{<001>}} = \frac{(1 - \nu_{<001>})}{Y_{<001>}} \sigma, \text{ via } \sigma_{[100]} = \sigma_{[010]} = \sigma,$$

$$\text{idem suivant [010] : } \varepsilon_{[010]} = \frac{(1 - \nu_{<001>})}{Y_{<001>}} \sigma = \frac{\sigma}{M_{(001)}} \quad \text{CQFD.}$$

Équation de Stoney (1909)

Pour une couche plane d'épaisseur hétéroépitaxiée h très inférieure devant celle h_S du substrat, les propriétés élastiques du système se ramènent alors à celles du substrat (Y_S , ν_S) qui subit quand même une légère déformation induite par la couche plane contrainte et qui se traduit par une courbure R :

$$R = -\frac{M_S h_S^2}{6\sigma h}$$

où R est le rayon de courbure du substrat ($R > 0$: face arrière concave (couche épitaxiée en compression, $\sigma < 0$) cf. dessin, convexe sinon ($\sigma > 0$)), M_S son module biaxial ($= Y_S/[1-\nu_S]$) et h_S son épaisseur (très grande devant celle h de la couche) [Ston-09].

Pour des épaisseur h et h_S respectivement nano et millimétrique, un substrat de module biaxial d'une centaine de GPa et une contrainte dans la couche aux environs du GPa, R est toutefois de l'ordre de la dizaine de km...

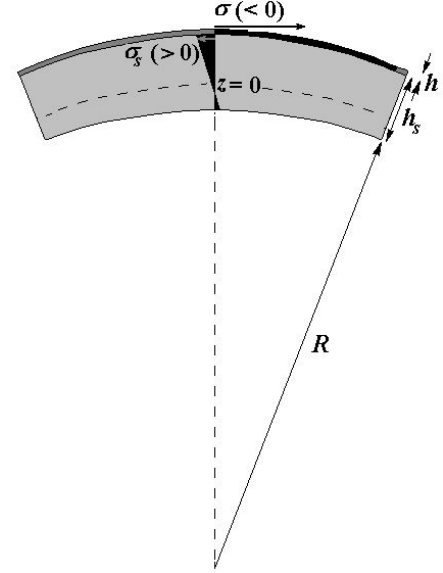


Fig. B.3. Substrat déformé par une couche plane en compression ($\sigma < 0$).

- **Action mutuelle couche-substrat :**

La couche épitaxiée est, en raison de sa faible épaisseur h , très fortement contrainte par le substrat tandis que celui-ci accommode, sur toute son épaisseur h_S , la contrainte induite par la couche. C'est le produit contrainte par épaisseur (homogène à une force par unité de longueur) qui est à considérer. Ces produits se 'neutralisent' à une certaine épaisseur dans le substrat (ligne neutre matérialisée en pointillés Fig. B.3) ; si on note σ_S la contrainte dans le substrat, on a alors (à $z = 0$) :

$$\sigma_S h_S = -\sigma h.$$

La contrainte dans le substrat vaut :

$$\begin{aligned}\sigma_S &= -\frac{h}{h_S} \sigma + M_S \frac{z}{R} \\ &\equiv -\frac{h}{h_S} \sigma \text{ à } R \rightarrow \infty \\ &= -\frac{h}{h_S} \sigma \left(1 + 6 \frac{z}{h_S}\right),\end{aligned}$$

avec la distance z nulle sur la ligne neutre et positive entre cette ligne et la couche mince.

La contrainte σ_S induite dans le substrat immédiatement sous la couche est opposée à celle uniforme σ dans la couche. σ_S est d'amplitude nettement moindre (en h/h_S !) et décroît encore graduellement avec l'épaisseur (z diminuant).

La contrainte infime induite dans le substrat nous dispense d'avoir à y considérer l'apparition et le glissement de dislocations.

• **Constantes élastiques des semiconducteurs cubiques (3 : C_{11} , C_{12} et C_{44})**

[Land-82]

Semic. IV	a (Å)	C_0 (q^2/d^4)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	S_{11} (GPa ⁻¹)	S_{12} (GPa ⁻¹)	S_{44} (GPa ⁻¹)	A (Ø)
C_{diamant}	3,5668	719,85	1076,4	125,2	577,4	0,00095	-0,0001	0,00173	1,214
Si	5,4307	133,95	165,77	63,93	79,62	0,00768	-0,0021	0,01256	1,564
Ge	5,658	113,69	124	41,3	68,3	0,00967	-0,0024	0,01464	1,652
α-Sn	6,4892	65,70	69	29,3	36,2	0,01940	-0,0058	0,02762	1,824
III-V								$\langle A \rangle =$	1,563
β-AlN	4,39	313,69	304	160	193	0,00516	-0,0018	0,00518	2,681
β-GaN	4,5	284,12	293	159	155	0,00552	-0,0019	0,00645	2,313
β-InN	4,98	189,43	187	125	86	0,01152	-0,0046	0,01163	2,774
GaAs	5,65325	114,07	119,04	53,84	59,52	0,01170	-0,0036	0,01680	1,826
InAs	6,0583	86,49	83,29	45,26	39,59	0,01945	-0,0068	0,02526	2,082
GaSb	6,0959	84,37	88,42	40,26	43,22	0,01582	-0,0049	0,02314	1,795
AlSb	6,136	82,19	87,69	43,41	40,76	0,01697	-0,0056	0,02453	1,841
InSb	6,47937	66,10	65,92	35,63	29,96	0,02444	-0,0086	0,03338	1,978
II-VI								$\langle A \rangle =$	2,161
ZnS	5,40947	136,06	104,62	65,33	46,5	0,01838	-0,0071	0,02151	2,367
ZnSe	5,6676	112,92	87,2	52,4	39,2	0,02089	-0,0078	0,02551	2,253
β-HgS	5,851	99,41	81,3	62,2	26,4	0,03652	-0,0158	0,03788	2,764
β-CdSe	6,052	86,85	69,85	46,73	27,55	0,03088	-0,0124	0,03630	2,383
HgSe	6,084	85,04	69	51,9	23,3	0,04092	-0,0176	0,04292	2,725
ZnTe	6,1037	83,94	71,3	40,7	31,2	0,02397	-0,0087	0,03205	2,039
HgTe	6,461	66,86	53,61	36,6	21,23	0,04182	-0,0170	0,04710	2,496
CdTe	6,4810	66,04	53,8	37,4	20,18	0,04324	-0,0177	0,04955	2,461
I-VII								$\langle A \rangle =$	2,436
CuCl	5,405	136,5	27,2	18,7	15,7	0,08359	-0,0341	0,06369	3,694 !

Où $[S_{ij}] = [C_{ij}]^{-1}$ i.e. $S_{11} - S_{12} = (C_{11} - C_{12})^{-1}$ & $S_{11} + 2S_{12} = (C_{11} + 2C_{12})^{-1}$

$$S_{11} \text{ (m}^2\text{/N)} = \frac{(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} = \frac{1}{Y_{\langle 001 \rangle}} \text{ où } Y_{\langle 001 \rangle} : \text{ module d'Young suivant } \langle 001 \rangle,$$

$$S_{12} \text{ (Pa}^{-1}\text{)} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} = \frac{-\nu_{\langle 001 \rangle}}{Y_{\langle 001 \rangle}} \text{ où } \nu_{\langle 001 \rangle} : \text{ coefficient de Poisson suiv. } \langle 001 \rangle,$$

$$S_{44} \text{ (Pa}^{-1}\text{)} = \frac{1}{C_{44}} = \frac{1}{\mu_{\langle 001 \rangle}} \text{ où } \mu_{\langle 001 \rangle} : \text{ module de cisaillement suivant la direction } \langle 001 \rangle.$$

$$\text{N.B. } \mu_{\langle 110 \rangle \{111\}} = C_{44} - \frac{H = (2C_{44} + C_{12} - C_{11})}{3} = \frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3} \text{ [Fitz-91]}$$

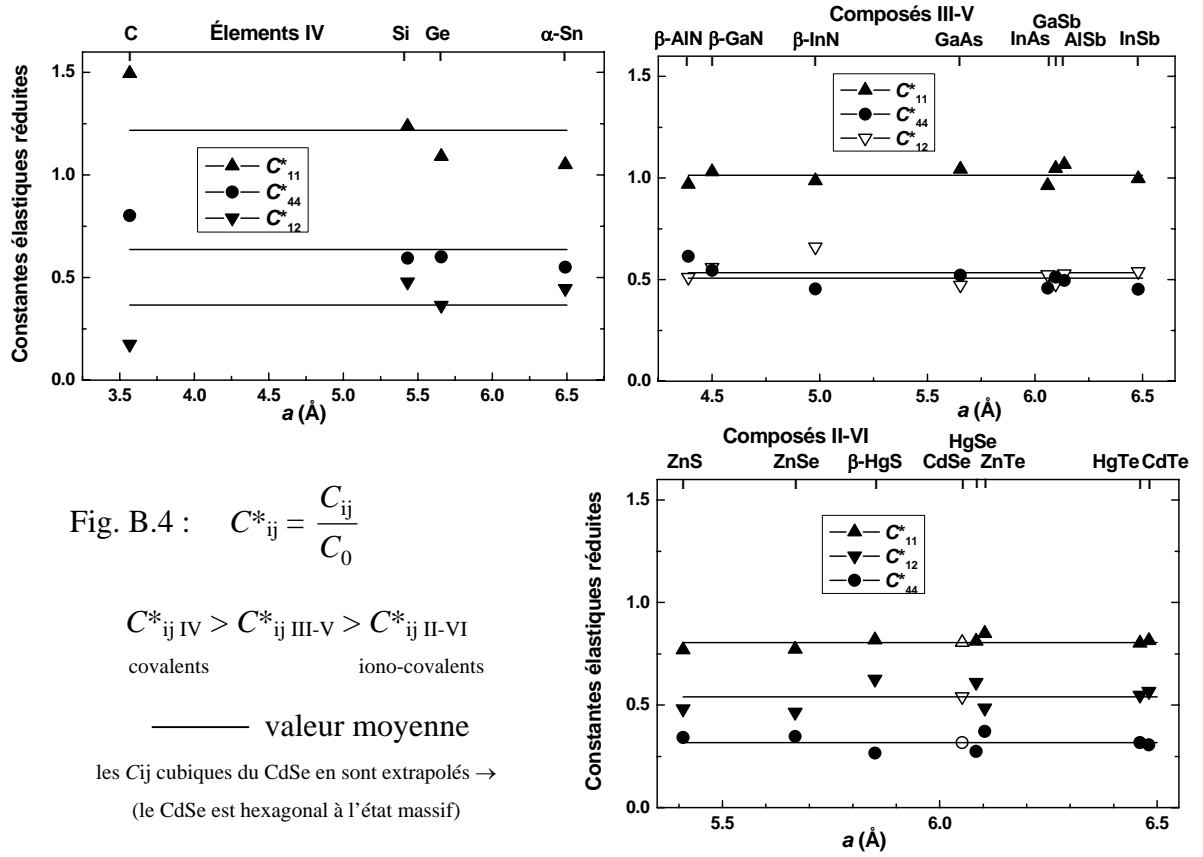
- **Écart à l'isotropie** : le matériau est élastiquement isotrope pour $A = 1$ (i.e. $H = 0$) :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = \frac{2(S_{11} - S_{12})}{S_{44}} > 1 \text{ pour les semi-conducteurs, élastiquement anisotropes donc.}$$

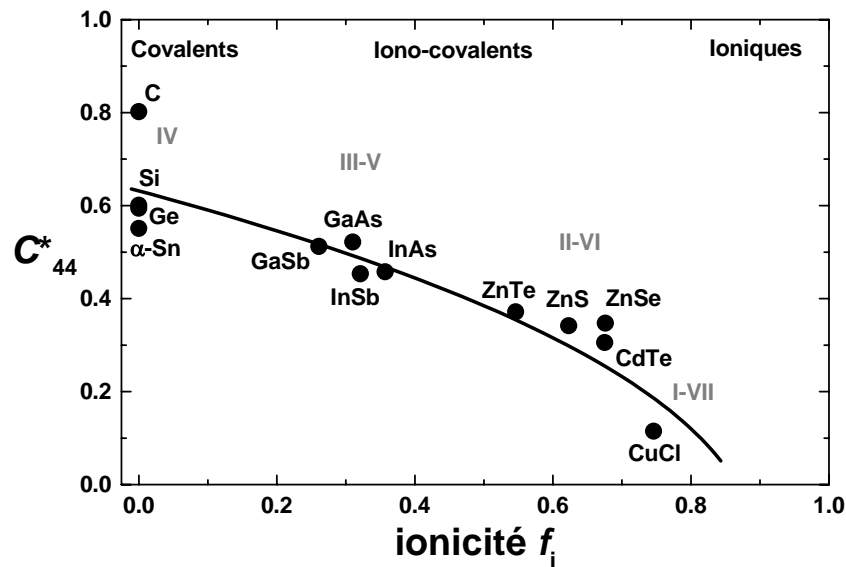
N.B. Parmi les métaux cubiques, le tungstène (W) est un des rares à être élastiquement isotrope avec $A \approx 1$ (cf. tableau ult. métaux); soit $C_{44} = (C_{11} - C_{12})/2$ et $S_{44} = 2(S_{11} - S_{12})$.

Si l'hypothèse d'isotropie est (satis)faite, on a alors la relation : $C_{44} = \mu_{\langle 001 \rangle} = \frac{Y_{\langle 001 \rangle}}{2(1 + \nu_{\langle 001 \rangle})}$.

Les propriétés élastiques résultant de l'interaction entre électrons, Keyes normalisa les C_{ij} par $C_0 = q^2/d^4$ où q est la charge ($4e$) et d la distance entre premiers voisins ($a\sqrt{3}/4$) [Keye-62] :



On remarque immédiatement qu'au sein de chaque famille de semiconducteurs, les constantes élastiques réduites ont des valeurs analogues entre elles mais qu'en passant des éléments IV, covalents, aux composés II-VI, iono-covalents, il y a une nette tendance à l'amenuisement des C^*_{ij} . Martin reporta ainsi, Fig. B.5, le module de cisaillement réduit C^*_{44} en fonction de l'ionicté f_i de la liaison (telle que définie par Phillips [Phil-70]) [Mart-1970] :



L'énergie E_{MD} de formation des dislocations dépendant directement du coefficient de cisaillement, ceci rend donc bien compte de la relative 'fragilité' des composés II-VI...

• Réponse élastique des semiconducteurs cubiques

Semic. IV	Young 1D $Y_{\langle 001 \rangle}$ (GPa)	Young 1D $< Y_{\langle 111 \rangle}$ (GPa)	Poisson 1D $\nu_{\langle 001 \rangle}$ (Ø)	Poisson 1D $> \nu_{\langle 111 \rangle}$ (Ø)	Young 2D $M_{\{001\}}$ (GPa)	Young 2D $< M_{\{111\}}$ (GPa)	Poisson 2D $\rho_{\{001\}}$ (Ø)	Poisson 2D $> \rho_{\{111\}}$ (Ø)	Young 3D B (GPa)
C_{diamant}	1050,31	1206,95	0,1042	0,0452	1172,47	1264,04	0,2326	0,0946	442,27
Si	130,18	187,91	0,2783	0,1800	180,39	229,16	0,7713	0,4391	97,88
Ge	103,36	153,99	0,2498	0,1273	137,79	176,46	0,6661	0,2918	68,87
α-Sn	51,53	84,60	0,2981	0,1685	73,42	101,74	0,8493	0,4053	42,53
III-V									
β-AlN	193,66	442,22	0,3448	0,1456	295,58	517,62	1,0526	0,3410	208
β-GaN	181,14	370,91	0,3518	0,1965	279,43	461,60	1,0853	0,4890	203,67
β-InN	86,84	215,58	0,4006	0,2533	144,89	288,72	1,3369	0,6786	145,67
GaAs	85,51	141,43	0,3114	0,1881	124,18	174,20	0,9046	0,4633	75,57
InAs	51,42	96,74	0,3521	0,2217	79,36	124,29	1,0868	0,5698	57,94
GaSb	63,23	103,25	0,3129	0,1944	92,02	128,17	0,9106	0,4827	56,31
AlSb	58,94	99,13	0,3311	0,2160	88,12	126,44	0,9901	0,5510	58,17
InSb	40,92	73,77	0,3509	0,2311	63,03	95,94	1,0810	0,6012	45,73
II-VI									
ZnS	54,39	116,48	0,3844	0,2525	88,36	155,82	1,2489	0,6755	78,43
ZnSe	47,86	97,66	0,3754	0,2457	76,62	129,47	1,2018	0,6514	64
β-HgS	27,38	70,19	0,4334	0,3294	48,33	104,67	1,5301	0,9823	68,57
β-CdSe	32,39	70,72	0,4008	0,2835	54,05	98,70	1,3380	0,7913	54,44
HgSe	24,44	61,59	0,4293	0,3218	42,82	90,82	1,5043	0,9489	57,6
ZnTe	41,72	77,72	0,3634	0,2455	65,53	103,01	1,1416	0,6508	50,9
HgTe	23,91	54,56	0,4057	0,2849	40,24	76,29	1,3654	0,7968	42,27
CdTe	23,13	52,33	0,4101	0,2966	39,20	74,39	1,3903	0,8431	42,87

sous contrainte uniaxiale, biaxiale ou hydrostatique

...suivant [001] : ...dans le plan (001) :

$$\begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} ; \quad \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma \\ \sigma \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2\sigma}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\sigma}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\sigma}{3} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{\sigma}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sigma}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2\sigma}{3} \end{bmatrix} ; \quad \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma \\ \sigma \\ \sigma \\ 0 \end{bmatrix}$$

Uniaxiale ; Biaxiale = hydrostatique + cisaillement ; Hydrostatique

N.B. la contrainte uniaxiale suivant la direction [111] s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \sigma & \sigma & \sigma \\ \sigma & \sigma & \sigma \\ \sigma & \sigma & \sigma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma \\ \sigma \\ \sigma \\ \sigma \\ \sigma \end{bmatrix}$$

Toutes ces constantes élastiques s'expriment en fonction des C_{ij} et S_{ij} :

→ **Cas uniaxial :**

- $Y_{\langle 001 \rangle}$ (Pa) = $\frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{(C_{11} + C_{12})} = (S_{11})^{-1}$: module d'Young sous contrainte uniaxiale, σ_{uni} , exercée suivant une des directions $\langle 001 \rangle$: $\sigma_{uniax.} = Y_{\langle 001 \rangle} \varepsilon_{//}$,
- $Y_{\langle 111 \rangle}$ (Pa) = $\frac{3C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{(C_{11} + 2C_{12} + C_{44})}$ ($> Y_{001}$) : idem suivant une des directions $\langle 111 \rangle$,
- $\nu_{\langle 001 \rangle} = \frac{C_{12}}{(C_{11} + C_{12})}$: coefficient de Poisson reliant la déformation $\varepsilon_{//}$ suivant un des axes $\langle 001 \rangle$ à celle, ε_{\perp} , dans les deux directions perpendiculaires : $\varepsilon_{\perp} = -\nu \varepsilon_{//}$,
- $\nu_{\langle 111 \rangle} = \frac{(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44})}{2(C_{11} + 2C_{12} + C_{44})}$: idem suivant $\langle 111 \rangle$,

→ **Cas biaxial :**

- $M_{\{001\}}$ (Pa) = $\frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11}} = \frac{1}{(S_{11} + S_{12})} = \frac{Y_{\langle 001 \rangle}}{1 - \nu_{\langle 001 \rangle}}$: module d'Young sous contrainte biaxiale exercée dans un des plans $\{001\}$,
- $M_{\{111\}}$ (Pa) = $\frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})} = \frac{Y_{\langle 111 \rangle}}{1 - \nu_{\langle 111 \rangle}}$ ($> M_{\{001\}}$) : idem pour les plans $\{111\}$,
- $\rho_{\{001\}} = \frac{2\nu_{\langle 001 \rangle}}{1 - \nu_{\langle 001 \rangle}} = \frac{2C_{12}}{C_{11}}$: effet Poisson reliant la déformation $\varepsilon_{//}$ dans un des plans $\{001\}$ à celle dans la direction perpendiculaire : $\varepsilon_{\perp} = -\rho \varepsilon_{//}$,
- $\rho_{\{111\}} = \frac{2\nu_{\langle 111 \rangle}}{1 - \nu_{\langle 111 \rangle}} = \frac{-2(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44})}{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})}$: idem suivant $\{111\}$,

→ **Cas hydrostatique :**

- B (Pa) = $\frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} = \frac{1}{3(S_{11} + 2S_{12})} = \frac{Y_{\langle 001 \rangle}}{3(1 - 2\nu_{\langle 001 \rangle})}$: module d'Young hydrostatique.

Le gap E_g du semiconducteur varie de ΔE_g avec la contrainte hydrostatique P via :

– V est le volume considéré –

$$\frac{d(E_g)}{d(P)} = \frac{d(E_g)}{d(\ln(V))} \times \frac{d(\ln(V))}{d(P)} = d_h \times \frac{1}{B} \text{ i.e. } \Delta E_g = \frac{d_h \times P}{B}$$

où d_h est le coefficient de déformation hydrostatique.

Sous contrainte biaxiale σ , la composante hydrostatique P valant $2\sigma/3$ (cf. page précédente), on a une variation du gap, $\Delta E_{g \text{ hydrostatique}}$, de $2d_h(S_{11} + 2S_{12})\sigma = 2d_h \varepsilon_{//} / (1 - 2\nu) / (1 - \nu)$ cf. Chap. III.

Relations de Born (1914) et de Keating (1966)

Born d'abord puis Keating ensuite tentèrent de ramener de trois à seulement deux le nombre de coefficients élastiques indépendants pour un matériau cubique anisotrope :

- **La relation de Born relie ainsi les 3 coefficients élastiques par [Born-14] :**

$$4C_{11}(C_{11} - C_{44 \text{ Born}}) = (C_{11} + C_{12})^2$$

soit un $C_{44 \text{ Born}}$ fonction de C_{11} et C_{12} : $C_{44 \text{ Born}} = C_{11} - \frac{(C_{11} + C_{12})^2}{4C_{11}}$, ce qui revient à ne plus

considérer que deux coefficients indépendants α' et β' (cf. tableau suivant) définis par :

$$\alpha' \text{ (N/m)} = \frac{a(2C_{11} + C_{12})}{3} \text{ et } \beta' \text{ (N/m)} = \frac{a(C_{11} - C_{12})}{3} \text{ (où } a \text{ est le paramètre de maille).}$$

On a alors :

$$C_{11} \text{ (N/m}^2, \text{ Pa)} = \frac{(\alpha' + \beta')}{a}, C_{12} = \frac{(\alpha' - 2\beta')}{a} \text{ et donc } C_{44 \text{ Born}} = \frac{3\beta'(\alpha' + \beta'/4)}{a(\alpha' + \beta')} \dots \text{ à comparer au } C_{44} \text{ expérimental (cf. tableau suivant).}$$

Si l'accord est très bon pour le germanium, il n'est déjà plus aussi bon pour le silicium (+8%), encore moins bon pour le diamant (+28%) et le CdTe (-25%). La relation de Born n'est donc pas satisfaisante [Keat-66].

Cinquante ans plus tard, Keating formula une nouvelle relation étayée par des considérations d'invariance et vérifiée cette fois-ci pour le diamant, le silicium et, dans une moindre mesure, le germanium.

- **Relation de Keating [Keat-66] :**

$$2C_{44 \text{ Keating}}(C_{11} + C_{12}) = (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 3C_{12})$$

soit deux coefficients élastiques indépendants C_{11} et C_{12} ou α ('*bond-stretching*') et β ('*bond-bending*') définis par :

$$\alpha \text{ (N/m)} = \frac{a(C_{11} + 3C_{12})}{4} \text{ et } \beta \text{ (N/m)} = \frac{a(C_{11} - C_{12})}{4} \text{ et tels que :}$$

$$C_{11} = \frac{(\alpha + 3\beta)}{a}, C_{12} = \frac{(\alpha - \beta)}{a} \text{ et donc } C_{44 \text{ Keating}} = \frac{4\alpha\beta}{a(\alpha + \beta)} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 3C_{12})}{2(C_{11} + C_{12})}.$$

Si ce $C_{44 \text{ Keating}}$ redonne bien, dans le cas des éléments IV diamant et silicium, le C_{44} expérimental (cf. tableau suivant), il sous-estime en revanche notablement ceux des composés iono-covalents III-V, II-VI et I-VII ; n'en donnant en moyenne plus que respectivement 80, 75% et 50%. Ceci nuit à la stricte application aux composés iono-covalents du modèle de Keating sur lequel la théorie de l'élasticité à l'échelle atomique –par opposition à l'approche macroscopique de l'élasticité continue classique– est fondée. A moins de tenir compte du caractère ionique des liaisons de ces composés ce qui fut fait par Martin en 1970 qui remarqua que le rapport β/α était directement proportionnel à la fraction covalente f_c de la liaison ($f_c = 1 - f_i$ avec les f_i calculés par Phillips [Phil-70]).

**Coefficients élastiques de Born (1914) et de Keating (1966)
pour les semiconducteurs cubiques (2 : α et β)**

Semi-cond.	α' (N/m)	β' (N/m)	% Born (Ø)	C_{44} Born (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{44} Keat. (GPa)	% Keat. (Ø)	α (N/m)	β (N/m)
C_{diamant}	270,84	113,091	128	741,06	577,4	574,71	100	129,47	84,818
Si	71,59	18,435	108	86,20	79,62	79,26	100	48,55	13,827
Ge	54,56	15,597	101	68,91	68,3	62,01	91	35,07	11,698
α-Sn	36,19	8,587	94	33,99	36,2	31,68	88	25,45	6,441
IV			<108>				<95>		
β-AlN	112,38	21,072	66	126,95	193	121,66	63	86,04	15,804
β-GaN	111,75	20,1	77	118,68	155	114,14	74	86,62	15,075
β-InN	82,83	10,292	66	56,86	86	55,84	65	69,97	7,719
GaAs	55,01	12,286	95	56,27	59,52	52,91	89	39,65	9,215
InAs	42,78	7,680	85	33,69	39,59	32,40	82	33,18	5,760
GaSb	44,11	9,786	96	41,60	43,22	39,15	91	31,88	7,339
AlSb	44,75	9,057	95	38,69	40,76	36,80	90	33,43	6,793
InSb	36,17	6,542	89	26,81	29,96	25,77	86	27,99	4,906
III-V			<84>				<80>		
ZnS	49,51	7,085	77	35,60	46,5	34,75	75	40,65	5,313
ZnSe	42,85	6,574	80	31,33	39,2	30,46	78	34,63	4,931
β-HgS	43,84	3,725	68	17,98	26,4	17,83	68	39,19	2,794
β-CdSe	37,61	4,664	77	21,21	27,55	20,83	76	31,78	3,498
HgSe	38,51	3,468	69	16,04	23,3	15,89	68	34,18	2,601
ZnTe	37,29	6,226	88	27,32	31,2	26,42	85	29,51	4,669
HgTe	30,97	3,663	74	15,66	21,23	15,41	73	26,39	2,748
CdTe	31,32	3,543	75	15,15	20,18	14,93	74	26,90	2,657
II-VI			<76>				<75>		
CuCl	13,17	1,531	50	7,84	15,7	7,71	49	11,26	1,149
I-VII			50 !				49 !		

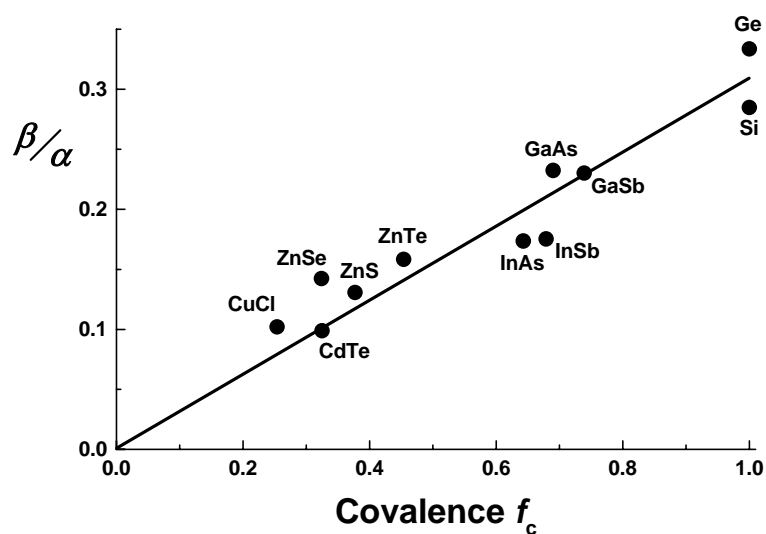


Fig. B.6. Rapport des coeff. de Keating β/α en fonction du caractère covalent f_c de la liaison [Mart-70] (pour l'ionicté totale $-f_i = 1 -$, on s'attend effectivement à ce que β vaille 0).

- Quelques systèmes semiconducteurs désaccordés

Calcul du module de cisaillement dans le système de glissement $\langle 110 \rangle \{111\}$ via :

$$\mu_{\langle 110 \rangle \{111\}} = \frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3} \text{ [Fitz-91]}$$

et déduction du module effectif de cisaillement à l'interface A/B :

$$\mu_{\text{int A/B}} = \frac{2\mu_A\mu_B}{(\mu_A + \mu_B)} \approx \frac{(\mu_A + \mu_B)}{2}$$

	Ge	Si	InAs	GaAs	CdSe	ZnSe	CdTe	ZnTe
μ (GPa)	50,3	60,5	25,9	41,6	16,9	24,7	12,2	20,6
μ_{int} (GPa)	≈ 55		≈ 34		≈ 21		≈ 16	

En résumé, pour ces systèmes désaccordés, les paramètres liés aux matériaux appariés sont :

<i>Couche / Substrat</i>	$\Delta a/a$ (%)	$M_{\{001\}}$ (GPa)	b (Å)	$d_{0 \text{ MD } 60^\circ}$ (Å)	$\mu_{\text{int } \langle 110 \rangle \{111\}}$ (GPa)	$E_{\text{c-MD } 60^\circ}$ (eV/Å)
Ge/Si	-4,0	138	4,00	50	55	1,45
InAs/GaAs	-6,7	79	4,28	32	34	0,9
CdSe/ZnSe	-6,3	54	4,28	34	21	0,6
CdTe/ZnTe	-5,8	39,2	4,58	39	16	0,6

On remarque que toutes ces couches minces sont en compression dans leur plan ($\Delta a/a < 0$), que le module biaxial varie du simple à plus du triple entre CdTe et Ge, que le module du vecteur de Burgers est d'environ 4 Å et que la distance minimale d_0 entre dislocations de désaccord de type 60° est aux alentours de 40 Å ($d_{0 \text{ MD } 60^\circ} = 0,5b(\Delta a/a)^{-1}$). Les coefficients de cisaillement à l'interface couche/substrat (dans le système de glissement $\langle 110 \rangle \{111\}$) varient eux aussi du simple au triple entre II-VI et éléments IV de même que l'énergie $E_{\text{c-MD } 60^\circ}$ de formation des premières dislocations de désaccord (cf. chapitre II).

- **Modèle empirique de relaxation des contraintes de People et Bean (1985)**

En 1985, People et Bean formulèrent, pour remédier à l'écart systématique entre les mesures expérimentales d'épaisseurs critiques sur le système SiGe/Si (dont les leurs) et les prévisions du modèle de Matthews, une équation 'empirique' censée remédier aux lacunes de ce modèle [Peop-85].

L'hypothèse d'isotropie des matériaux étant encore faite (...), ils décidèrent arbitrairement d'égaliser, à l'épaisseur critique, les termes $E_{\text{él.}}$ d'énergie élastique emmagasinée par unité de surface dans la couche totalement cohérente :

$$E_{\text{él.}}(h) = 2\mu \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) (\Delta a/a)^2 h,$$

et celui $E_{\text{int.}}$ d'énergie par unité de surface requise pour former à l'interface couche-substrat un réseau 1D de dislocations vis ($\theta = 0^\circ$) non-interagissantes entre elles (quoiqu'espacées d'une distance d' ajustée par People et Bean à seulement 4 fois la distance b entre plus proches voisins dans le plan (001) de l'interface, soit $d' = 4a/\sqrt{2} = 2\sqrt{2}a \approx 1,6 \text{ nm}$).

Si ces dislocations vis sont certes un peu moins coûteuses à former que les dislocations coin :

$$E_{\text{vis}} = (1-\nu)E_{\text{coin}} = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln \left(\frac{R}{\beta b} \right),$$

ce ne sont cependant pas des dislocations de désaccord car elles ne peuvent relaxer de contrainte (leur b_{eff} vaut 0 !)

D'autre part, les épaisseurs h considérées pour le système $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ étant très supérieures à la distance d' entre ces dislocations vis (à fortiori $d'/2$), le rayon R devrait être $d'/2$ et en aucun cas h (...).

People et Bean écrivirent quand même :

$$E_{\text{int.}}(h) = \frac{1}{d'} E_{\text{vis}} = \frac{\mu b^2}{8\pi\sqrt{2}a} \ln \left(\frac{h}{b} \right)$$

avec, au passage, β pris égal à 1 et non $1/e$ (...).

Ils égalèrent, à «l'épaisseur critique $h''_{\text{c}}^{\text{MD}}$ », l'énergie $E_{\text{él.}}(h''_{\text{c}}^{\text{MD}})$ d'une couche totalement contrainte à l'énergie $E_{\text{int.}}(h''_{\text{c}}^{\text{MD}})$ d'une couche totalement relaxée (... par des dislocations vis !).

Ils en déduisirent l'expression suivante pour $h''_{\text{c}}^{\text{MD}}$ [Peop-85] :

$$\frac{h''_{\text{c}}^{\text{MD}}}{\ln \left(\frac{h''_{\text{c}}^{\text{MD}}}{b} \right)} = \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \left(\frac{b}{32\pi} \right) \cdot \frac{1}{(\Delta a/a)^2} \text{ via } a = b\sqrt{2}.$$

Si l'accord avec leurs données expérimentales en devient bon, leur approche n'en est pas moins par trop empirique [Freu-87], [Fitz-91] ; on en retiendra seulement l'évolution de leur épaisseur critique en $\frac{1}{(\Delta a/a)^2}$ dans le cas du système métastable SiGe/Si contre $\frac{1}{|\Delta a/a|}$ pour un système à l'équilibre décrit par le modèle de Matthews.

Références de l'annexe Élasticité

- [Born-14] M. Born, «*The space lattice theory of diamond*», Ann. Physik 44 (1914) 605-642.
- [Fitz-91] E.A. Fitzgerald, «*Dislocations in strained-layer epitaxy : theory, experiment, and applications*», Materials Science Reports 7 (1991) 87-142.
- [Freu-87] L.B. Freund, «*The stability of a dislocation threading a strained layer on a substrate*», J. Appl. Mech. 54 (1987) 553-557.
- [Keat-66] P.N. Keating, «*Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure*», Phys. Rev. 145 (1966) 637-645.
- [Keye-62] R.W. Keyes, «*Elastic properties of diamond-type semiconductors*», J. Appl. Phys. 33 (1962) 3371-33372.
- [Land-82] Landolt-Börnstein, «*Semiconductors, Physics of IV, III-V, II-VI and I-VII compounds*», Springer-Verlag (Berlin-1982), vol. III/17a : C (p. 36), Si (61), Ge (103), α -Sn (129), GaAs (218), InAs (297), GaSb (258), InSb (310), AlSb (169) and vol. III/17b : CdTe (225), ZnTe (157), HgTe (239), CdSe (202), ZnSe (126), HgSe (236), ZnS (61), HgS (231).
- [Mart-70] R.M. Martin, «*Elastic properties of ZnS structure semiconductors*», Phys. Rev. B 1 (1970) 4005-4011.
- [Nye-64] N.F. Nye, «*Physical properties of crystals, their representation by tensors and matrices*», Oxford University Press, New York (1964), 131-149.
- [Peop-85] R. People, J.C. Bean, «*Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for GeSi/Si strained layer heterostructures*», Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 322-324, «*Erratum: ...*», Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 229.
- [Phil-70] J.C. Phillips, «*Ionicity of the chemical bond in crystals*», Rev. Mod. Phys. 42 (1970) 317-356.
- [Ston-09] G. Stoney «*The tensions of metallic films deposited by electroplating*» Proc. R. Soc. London, Ser. A 82 (1909) 172.

C Annexe Diffraction

–**XRD** ‘*X-Ray Diffraction*’

& **RHEED** ‘*Reflection High Energy Electron Diffraction*’–

• Loi des Bragg	242
• Diffraction des rayons X (volume)	243
- Maille diamant	243
- Maille blende	244
• Diffraction RHEED (surface)	245
- Construction d’Ewald	246
- Reconstructions	247
- Ponctuation du RHEED	248

La diffraction est un phénomène d'interférences constructives entre ondes –rayons X ('*Röntgenstrahlen*', Nobel 1901) ou électrons haute énergie– réfléchies ou transmises par le réseau cristallin. C'est sur la blende (ZnS) qu'en 1912 Friedrich, Knipping et von Laue (Nobel 1914) observèrent le premier diagramme de diffraction X.

• **Loi des Bragg, père et fils*** (Nobel 1915) :

Pour qu'il y ait interférence constructive (ondes en phase), il faut que le retard entre deux plans cristallins vaille un nombre entier de fois la longueur d'onde :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \lambda$$

équation reliant la direction θ de diffraction à la distance d entre plans $\{hkl\}$, λ va de quelques pm pour la longueur d'onde de de Broglie des électrons à la centaine de pm pour celle des rayons X ($\lambda_{K\alpha 1-Cu} = 1,540597 \text{ \AA}$). Le nombre entier n est l'ordre de diffraction.

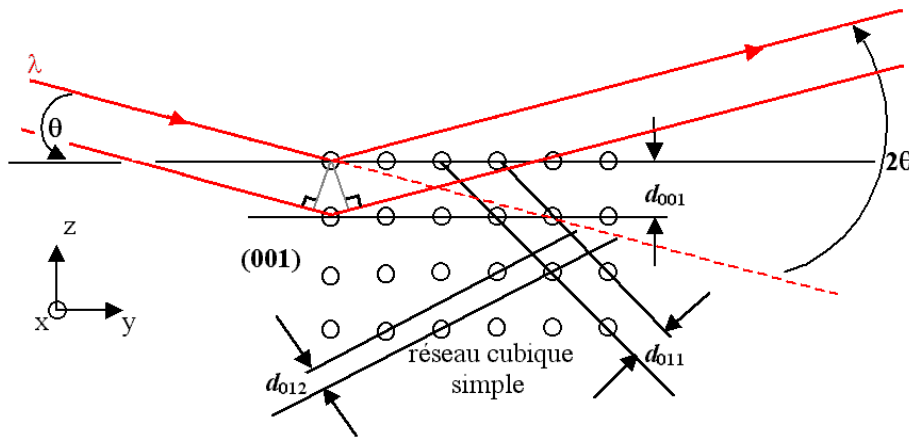


Fig. C.1. Diffraction en réflexion (conditions de Descartes) par un réseau cubique simple.

Dans le cas d'un tel réseau on a : $d_{001} > d_{011} > d_{012}$, –plans (001) les plus denses–
soit dans l'espace réciproque : $1/d_{001} < 1/d_{011}$.

A l'inverse, dans le cas du réseau cubique faces centrées :
(dont les mailles diamant et blende résultent cf. Fig. C.3)

on a : $d_{002} = a/2 < d_{011} = a/\sqrt{2}$
soit dans l'espace réciproque : $1/d_{002} > 1/d_{011}$.

D'où sur les cristaux semiconducteurs un espacement des tiges de diffraction au RHEED plus grand sous l'azimut $\langle 200 \rangle^{**}$ que sous le $\langle 110 \rangle$.

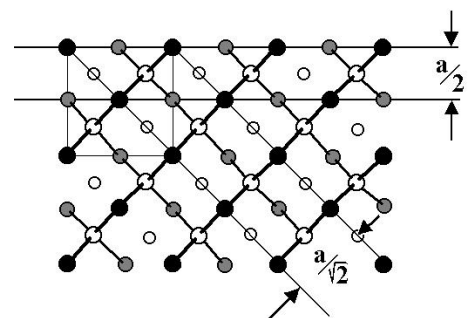


Fig. C.2. Maille blende.

* Le fils, sir William Lawrence, mit en évidence avec Pauling la structure tétraédrique des silicates (1929). Le père, sir William Henry, émit l'hypothèse d'existence de fissures dans les cristaux (1935) ; fissures inobservables avec les moyens de l'époque qui nous sont désormais plus familières sous le nom de dislocations...

** dorénavant appelé, par abus, azimut $\langle 100 \rangle$...

- **XRD** : plans cristallins du réseau **diamant** qui diffractent en volume

Ce réseau cristallin (C, Si, Ge) est équivalent à deux cubiques faces centrées imbriqués, décalés d'un quart de grande diagonale : $a[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$ cf. Fig. C.3.

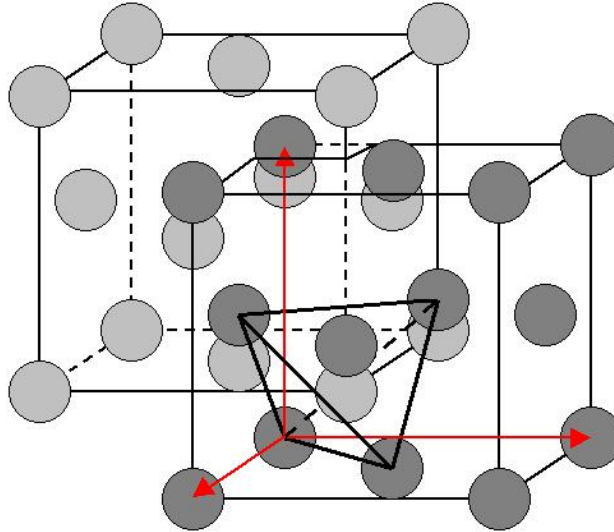


Fig. C.3. Maille diamant (et ult. blende) avec ses deux réseaux c.f.c. imbriqués.

Coordonnées des atomes du 1^{er} réseau, du 2nd (idem + $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$) :

$$\begin{array}{ll}
 (0 ; 0 ; 0) & \rightarrow (\frac{1}{4} ; \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}) \\
 (\frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; 0) & (\frac{3}{4} ; \frac{3}{4} ; \frac{1}{4}) \\
 (\frac{1}{2} ; 0 ; \frac{1}{2}) & (\frac{3}{4} ; \frac{1}{4} ; \frac{3}{4}) \\
 (0 ; \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}) & (\frac{1}{4} ; \frac{3}{4} ; \frac{3}{4})
 \end{array}$$

Le facteur de structure de la maille diamant s'écrit alors :

$$F_{hkl} = f(\theta) \times (1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)}) + f(\theta) \times (e^{i\pi/2(h+k+l)} + e^{i\pi/2(3(h+k)+l)} + e^{i\pi/2(h+3(k+l))} + e^{i\pi/2(3(h+l)+k)}).$$

où f , fonction de l'angle d'incidence θ , est le facteur de diffusion atomique.

soit :

$$F_{hkl} = f(\theta) \times \underbrace{(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)})}_{\text{terme caractéristique du réseau c.f.c. ;}} \underbrace{(1 + e^{i\pi/2(h+k+l)})}_{\text{terme de motif, max à } (h+k+l) \equiv 0 [4]^*}$$

terme max à h, k et l de même parité

nul à $(h+k+l) \equiv 2 [4]$
et moyen à $(h+k+l) \equiv 1$ ou $3 [4]$

$\{hkl\}$	$\{100\}$	$\{110\}$	$\{111\}$	$\{200\}$	$\{210\}$	$\{211\}$	$\{220\}$	$\{221\}$	$\{222\}$	$\{400\}$...
F_{hkl}	0	0	$4f(1-i)$	0	0	0	$8f(\theta)$	0	0	$8f(\theta)$...

Les seuls plans diffractants sont donc –en volume du cristal– les $\{220\}$, $\{400\}$... ainsi que, dans une moindre mesure les $\{111\}$. Les autres plans, notamment les $\{200\}$, sont 'éteints'.

Il en est en revanche tout autrement dans la maille blende (GaAs, ZnTe...)

- **XRD** : plans cristallins du réseau **blende** qui diffractent en volume

Le facteur de structure F_{hkl} de la maille blende ne diffère du précédent que par les facteurs de diffusion atomique des anions et cations.

Dans le cas du ZnTe : réseau cationique (Zn), réseau anionique (Te)

$$\begin{array}{ll}
 (0; 0; 0) & \rightarrow (1/4; 1/4; 1/4) \\
 (1/2; 1/2; 0) & (3/4; 3/4; 1/4) \\
 (1/2; 0; 1/2) & (3/4; 1/4; 3/4) \\
 (0; 1/2; 1/2) & (1/4; 3/4; 3/4)
 \end{array}$$

$$F_{hkl} = f_{Zn}(\theta) \times (1 + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)}) + f_{Te}(\theta) \times (e^{i\pi/2(h+k+l)} + e^{i\pi/2(h+3(k+l))} + e^{i\pi/2(k+3(h+l))} + e^{i\pi/2(3(h+k)+l)})$$

où $f_{Zn} \neq f_{Te}$ via 30 électrons pour le zinc contre 52 pour le tellure (cf. Fig. C.4).

On en déduit quand même :

$$\begin{array}{ll}
 F_{004} = 4(f_{Zn} + f_{Te}) : \text{interférence constructive des 2 sous-réseaux} \\
 \text{et} & F_{002} = 4(f_{Zn} - f_{Te}) : \text{interférence destructive, on retrouve } F_{002} = 0 \text{ pour } f_{Zn} = f_{Te}.
 \end{array}$$

C'est généralement la diffraction X par la famille 004, plus intense, qui est considérée mais la 002 peut aussi être utilisée (cf. M1416) d'autant que son contraste chimique est meilleur que celui de la 004 (cf. Fig. C.4).

Toujours dans le cas du ZnTe ($a = 6,1037 \text{ \AA}$), on déduit, via $\lambda_{K\alpha 1-Cu} = 154,0597 \text{ pm}$, les angles d'incidence correspondant à ces deux familles de plans :

$$\begin{array}{l}
 \theta_{002 \text{ ZnTe}} = \text{Arcsin}(1,540597/6,1037) \approx 14,6^\circ \text{ (} 2d_{002} = a \text{) - d'où un '} 2\theta_{002 \text{ ZnTe}} \text{' vers } 29,2^\circ, \\
 \theta_{004 \text{ ZnTe}} = \text{Arcsin}(2 \times 1,540597/6,1037) \approx 30,3^\circ \text{ (} 2d_{004} = a/2, n = 1 \text{ ; ordres } n > 1 \text{ non-définis)}
 \end{array}$$

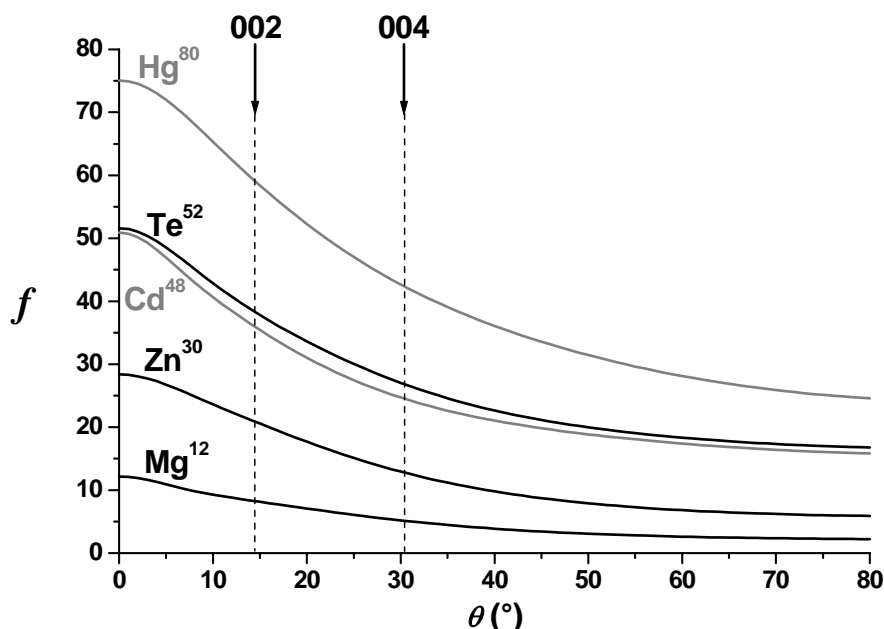


Fig. C.4. Facteurs de diffusion atomique pour différents atomes (en exposant leur nombre d'électrons, Z). Les rayons X sont surtout sensibles au cortège électronique.

La diffraction des rayons X est une technique *ex situ* simple, non destructive et puissante. Elle permet notamment de déterminer la composition d'alliages (cf. M1416) ou encore de remonter à l'état de contrainte des couches hétéroépitaxiées.

- **RHEED** : diffraction en surface

Par opposition aux très pénétrants rayons X qui peuvent sonder le cristal en volume, les électrons haute-énergie en incidence rasante interfèrent eux avec la surface. C'est ainsi qu'un canon RHEED couplé à un bâti MBE et focalisé sur le substrat permet de suivre, *in situ*, l'état de surface de la couche épitaxiée : cristallinité, planéité, vitesse de croissance [Harr-81] [Wood-81] [Joyc-86], reconstructions [Joyc-84]. C'est en diffraction d'électrons (basse énergie, LEED) par exemple que la reconstruction 7×7 du silicium (111) a été observée la première fois (Lander 1965).

La longueur d'onde λ_e de de Broglie (Nobel 1929) des électrons haute énergie se déduit de l'équation relativiste $E^2 = p^2 c^2 + m_e^2 c^4 = (qV + m_e c^2)^2 = (30 \text{ keV} + 511 \text{ keV})^2$

avec $m_e = 9,1093897(54) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, masse au repos de l'électron,
 $c = 299'792'458 \text{ m/s}$, constante d'Einstein (Nobel 1921),
 $q = 1,602'177'33(49) \cdot 10^{-19} \text{ C}$
 et V la tension accélératrice, entre 30 et 40 kV.

D'où $q^2 V^2 + 2m_e c^2 qV = p^2 c^2 = (hc/\lambda_e)^2$

avec $h = 6,626'075'5(40) \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, constante de Planck (Nobel 1918), soit :

$$\lambda_e = \frac{hc}{qV \sqrt{1 + \frac{2m_e c^2}{qV}}}$$

i.e. $\lambda_e \approx \mathbf{6 \text{ pm}}$ (à 40 kV) et $\mathbf{7 \text{ pm}}$ (à 30 kV).



Dans la pratique la divergence angulaire 2β du faisceau d'électrons (β entre 10^{-4} et 10^{-5} rad) élargit la cohérence spatiale du faisceau ; on en déduit une longueur effective de cohérence spatiale $\lambda/2\beta$ d'environ **100 nm** ($\beta = 3 \cdot 10^{-5} \text{ rad}$, $V = 40 \text{ kV}$).

La diffraction d'électrons haute énergie en incidence rasante (RHEED) sera donc sensible, en surface, aux 'objets' (crans, marches, îlots) dont la taille n'excède pas la centaine de nm –elle sera en revanche aveugle à l'échelle des terrasses du substrat et plus encore à celle des 'vagues' consécutives à son attaque chimique (cf. préparation brome du substrat)–.

Le faible angle θ d'incidence du faisceau d'électrons (entre 1 et 3°) fait enfin que la profondeur sur laquelle la couche est sondée avoisine le nm, soit typiquement **3-4 monocouches**.

* équation possédant deux solutions : $E = \pm \sqrt{\dots}$; l'une, à $E > 0$, décrivant la matière, l'autre, à $E < 0$, l'antimatière –cf. l'électron d'énergie négative prédit par Paul Dirac (Nobel 1933) et découvert en 1932 par Carl Anderson (Nobel 1936)–.

• **Construction d'Ewald :**

Dans le formalisme moderne, la loi de Bragg se réécrit (via $2k \sin \theta = 2\pi/d = g$) :

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{g}$$

où \mathbf{k} est le vecteur d'onde de l'onde incidente ($k = 2\pi/\lambda$: rayon de la sphère d'Ewald),
 \mathbf{k}' celui de l'onde émergente ($k' = k$, s'agissant de diffusion élastique) et
 \mathbf{g} un vecteur du réseau *réiproque* défini par $e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{d}} = 1$ où \mathbf{d} est un vecteur du réseau direct (déf. des physiciens du solide, différant à 2π près de celle des cristallographes).

L'intersection de la sphère d'Ewald avec les tiges 1D –perpendiculaires à la surface– du réseau réiproque d'une surface 2D *parfaite* devrait aboutir, dans l'absolu, à un réseau de points i.e. à un diagramme RHEED pointé. Dans la pratique, il faut toutefois tenir compte:

- d'une part de la divergence instrumentale (angulaire et énergétique) du faisceau d'électrons qui fait considérer, à la place de la précédente sphère d'Ewald, une 'coquille',
- d'autre part des imperfections cristallines (domaines de surface, défauts à l'équilibre thermodynamique tels les lacunes, etc) qui 'élargissent' les précédentes tiges ponctuelles.

Le rayon d'Ewald ($2\pi/\lambda \approx 1000 \text{ nm}^{-1}$) est enfin très supérieur à la distance entre tiges ($2\pi\sqrt{2}/a \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ sous l'azimut $[110]$ du ZnTe non reconstruit), en conséquence de quoi leur intersection a lieu sur une certaine longueur, d'où, Fig. C.5, un diagramme de diffraction composé d'intenses et fins segments parallèles (RHEED '*streaky*').

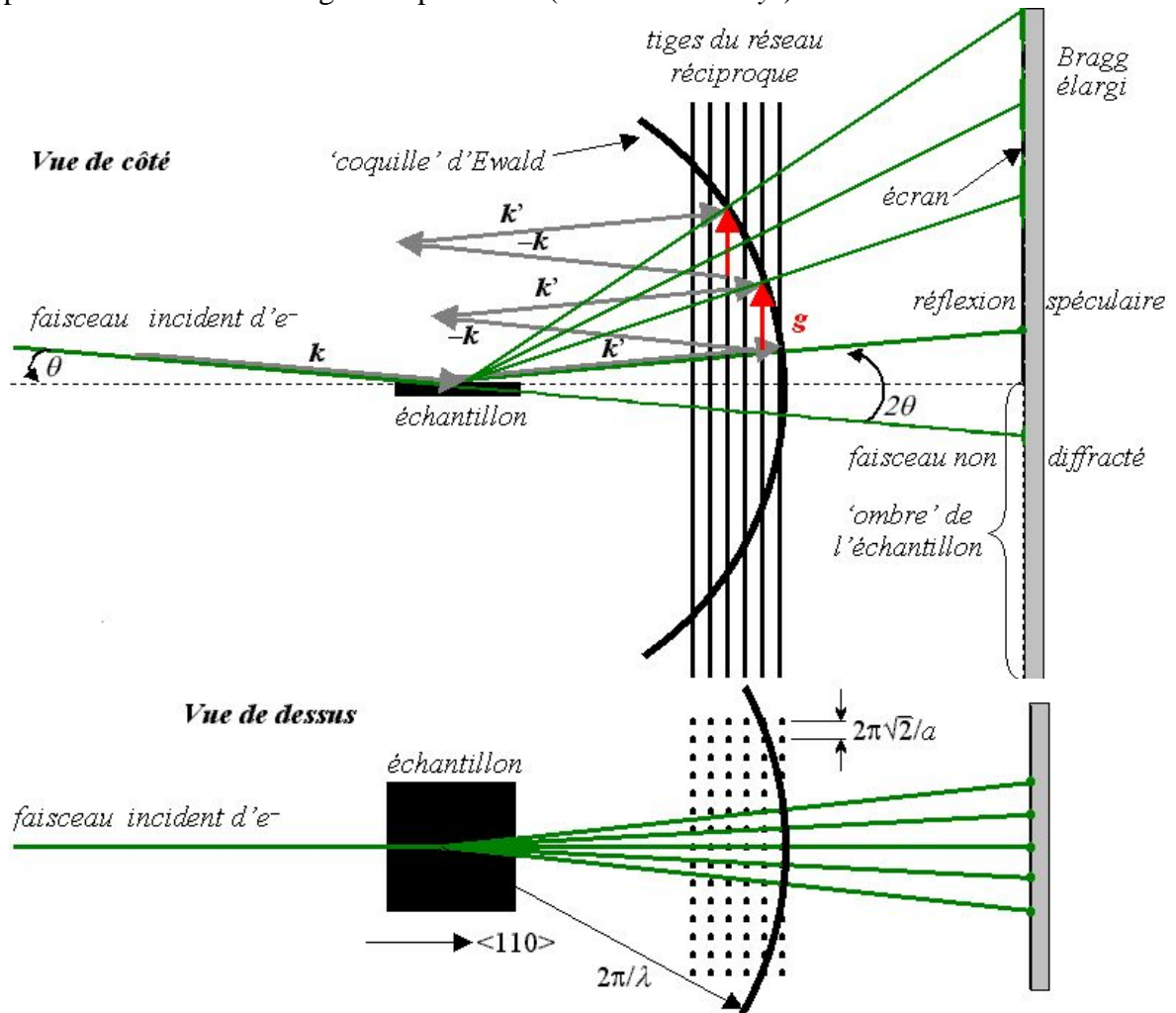


Fig. C.5. RHEED suivant un des azimuts $\langle 110 \rangle$ (parallèle aux bords de l'échantillon).

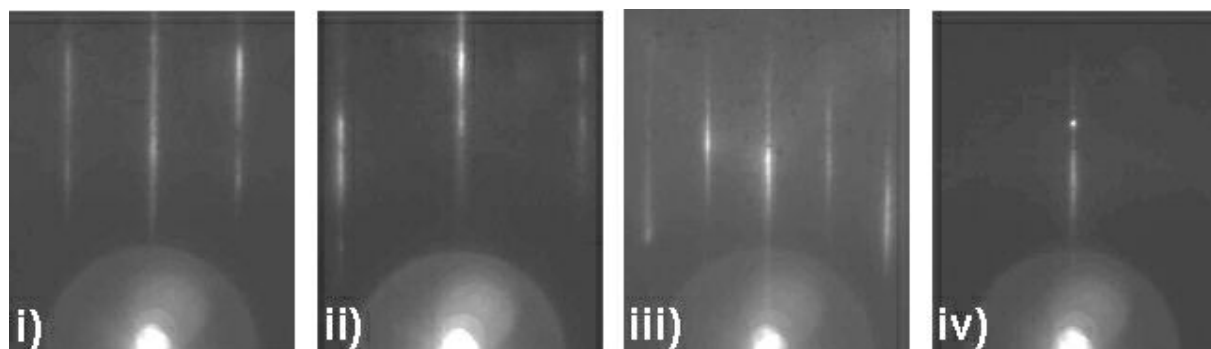


Fig. C.6. RHEED du ZnTe orienté (001), i-ii) : directement après croissance à 370°C sous les azimuts resp. $[110]$ et $[100]$ (RHEED certes 2D mais encore diffus), iii) : l'azimut $[100]$ après lissage à 420°C sous Zn (RHEED affiné et reconstruit $c(2 \times 2)\text{Zn}$) et iv) : toujours après lissage, mais sous un azimut quelconque, la tache spéculaire (prête à osciller) –éch. M1480–.

L'apparition de tiges 'fractionnaires' comme en Fig. C.6-iii) dans le diagramme de diffraction (c'est-à-dire dans l'espace réciproque) est révélatrice d'une 'sur-structure' en surface (i.e. dans l'espace réel), la reconstruction $c(2 \times 2)\text{Zn}$ en l'occurrence (cf. Fig. C.7).

N.B. Convention de notation des reconstructions : 'c' pour centrée (rien sinon) et coefficients $n \times m$: périodicité dans les directions $[1-1\ 0]$ et $[110]$ par rapport à la surface non reconstruite ; la $(2 \times 1)\text{Te}$ du CdTe ne s'observe ainsi que sous un seul des deux azimuts $\langle 110 \rangle$, cf. Fig. C.8.

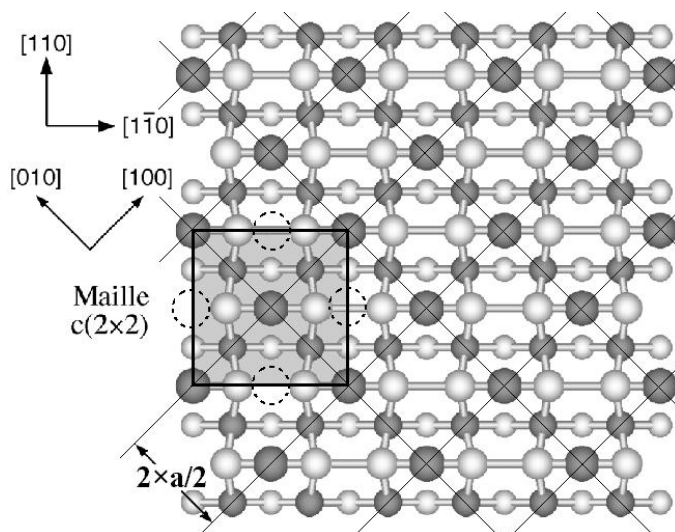


Fig. C.7. Surface ZnTe reconstruite $c(2 \times 2)\text{-Zn}$ vue de dessus (atomes de Zn en foncé), le taux de couverture en atomes de Zn est de 50% (d'après [Mart-00]).

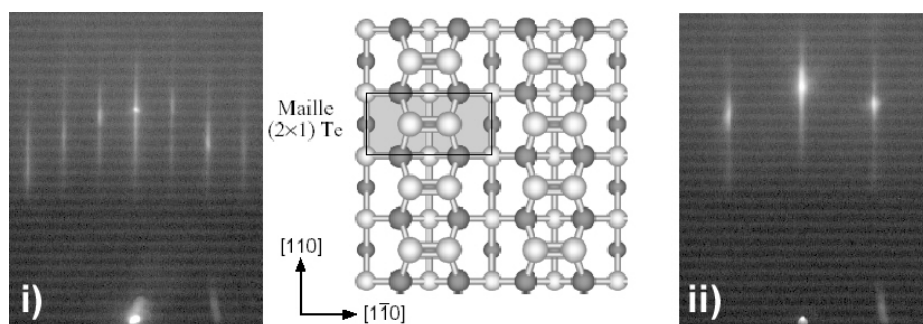


Fig. C.8. Surface CdTe-(001) reconstruite $(2 \times 1)\text{-Te}$ après lissage sous Te à 320°C (M1377), i) sous l'azimut $[1\ 1\ 0]$ (les plans $(1\ -1\ 0)$ diffractent), ii) sous l'azimut $[1\ -1\ 0]$.

L'écart enfin entre tiges de diffraction renseigne directement sur le paramètre de maille $a_{//}$ dans le plan de la couche (cf. Fig. C.5) ; c'est cette propriété qui est exploitée, sous l'azimut $[1\ 0\ 0]$, pour remonter au profil de relaxation des contraintes (cf. Chap. III).

N.B. A cause de l'anisotropie intrinsèque à la maille blende, non centro-symétrique, les deux autres azimuts : $[1\ 1\ 0]$ et $[1\ -1\ 0]$ peuvent présenter des comportements assez 'insolites' en relaxation (des battements notamment sous le $[1\ -1\ 0]$ jusqu'à relaxation) [Eyme-95].

• Ponctuation du diagramme RHEED

Les précédents diagrammes RHEED, composés de tiges de diffraction, correspondent à des surfaces planes à l'échelle de la longueur de cohérence du faisceau, soit la centaine de nm environ. Si maintenant la surface devient 'rugueuse' sous cette échelle, suite notamment à la relaxation élastique des contraintes via la formation de boîtes SK, le diagramme de diffraction change du tout au tout et se ponctue ; on obtient un RHEED pointé ('spotty' cf. Fig. C.10). Un tel diagramme de diffraction correspond à une diffraction des électrons non plus en réflexion mais en transmission (cf. Fig. C.9).

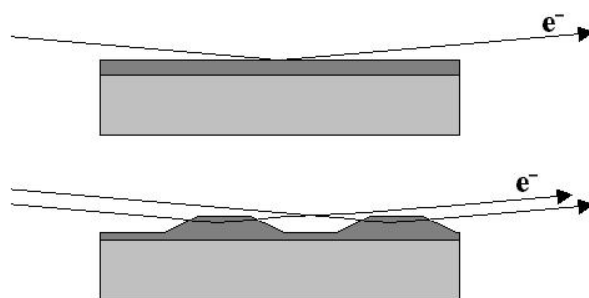


Fig. C.9. Diffraction des électrons en réflexion (2D) et en 'transmission' (3D), cf. [Rabe-98].

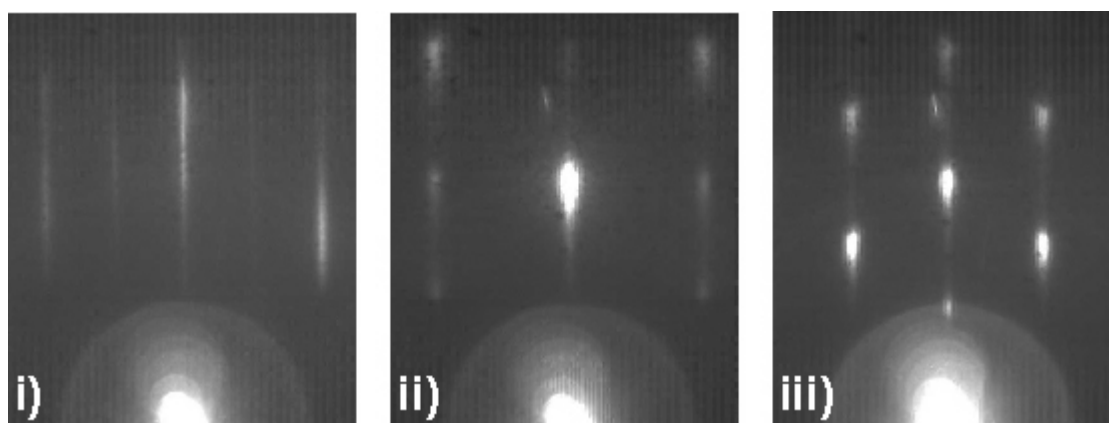


Fig. C.10. RHEED (éch. M1495) : i) 2D, tampon $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te-(001)}$ lissé sous Zn (reconstruction $c(2\times 2)\text{Zn}$) sous l'azimut $[100]$, ii) sous le même azimut, RHEED 3D après désorption d'une fine couche de tellure amorphe déposée sur env. 7 MC de CdTe, iii) sous l'azimut $[1\ -1\ 0]$.

Références de l'annexe Diffraction

- [Eyme-95] J. Eymery, B. Daudin, D. Brun-Le Cunff, N. Boudet, S. Tatarenko, «*Anisotropic relaxation during the first stages of the growth of ZnTe/(001) CdTe strained layers studied by reflection high energy electron diffraction*», Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3456-3458.
- [Harr-81] J.J. Harris, B.A. Joyce, P.J. Dobson, «*Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by MBE*», Surface Sci. 103 (1981) L90-L96.
- [Joyc-84] B.A. Joyce, J.H. Neave, P.J. Dobson, P.K. Larsen, «*Analysis of reflection high-energy electron diffraction data from reconstructed semiconductor surfaces*», Phys. Rev. B 29 (1984) 814-819.
- [Joyc-86] B.A. Joyce, P.J. Dobson, J.H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P.K. Larsen, B. Bôlger, «*Rheed studies of heterojunction and quantum well formation during MBE growth – from multiple scattering to band offsets*», Surface Sci. 168 (1986) 423-438.
- [Mart-00] D. Martrou, «*Etude par microscopie à effet tunnel de la croissance par épitaxie de CdTe*», thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (26 janvier 2000).
- [Rabe-98] M. Rabe, M. Lowisch, F. Henneberger, «*Self-assembled CdSe quantum dots formation by thermally activated surface reorganization*», J. Cryst. Growth 184/185 (1998) 248-253.
- [Wood-81] C.E.C. Wood, «*RED intensity oscillations during MBE of GaAs*», Surface Sci. 108 (1981) L441-L443 ; J.J. Harris, B.A. Joyce, P.J. Dobson, «*Comments on 'RED intensity oscillations during MBE of GaAs'*», Surface Sci. 103 (1981) L444-L446.

D Annexe AFM

–*Atomic Force Microscope*–

• Principe (et difficultés techniques) de la microscopie à balayage	252
• Principe, avantages et limitations de la microscopie à effet tunnel	253
• Principe, souplesse d'utilisation et limitations de la microscopie à force atomique	254
- Mode contact	255
- Mode non-contact	255
- Mode ' <i>tapping</i> '	256
- Limitations de l'AFM	256

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'imagerie récente et souple d'utilisation, inventée en 1986 par Binnig, Quate et Gerber [Binn-86] –Binnig qui obtint la même année (avec Rohrer) le prix Nobel de physique pour la conception, cinq ans plus tôt, du premier microscope à balayage à effet tunnel (STM : ‘*Scanning Tunneling Microscope*’) [Binn-81], STM qui leur permit d’arriver à la résolution atomique [Binn-82] et notamment d’imager directement la reconstruction 7×7 en surface du silicium orienté (111) [Binn-83]–.

- **Principe (et difficultés techniques) de la microscopie à balayage :**

Young *et al* développèrent dès 1966 le ‘*Topografiner*’ consistant en une pointe balayant la surface à imager grâce à un jeu de piézo-électriques permettant des déplacements très fins de l’ordre de l’Angström (les ‘piézos’ sont des cristaux, tels le quartz α -SiO₂ ou des céramiques, tel le titanate de plomb PbTiO₃, qui se déforment sous l’application d’une tension électrique (jusqu’à ± 150 V) : de quelques % d’Å/V pour le quartz à plusieurs nm/V pour les céramiques). La pointe étant asservie en position (boucle de rétroaction) à distance constante de la surface (plusieurs dizaines de nm quand même), la tension correctrice à appliquer aux piézos renseignait alors *directement* sur la topographie de la surface [Youn-71]. Ce premier microscope à balayage ne put toutefois parvenir à une résolution latérale meilleure qu’environ 400 nm ; les vibrations empêchant d’approcher la pointe plus près de la surface –c’est à cause de ce problème de vibrations que l’effet tunnel électronique fut d’abord étudié sur les jonctions *solides* métal/oxyde/métal (et non avec du vide entre les métaux), ce qui valut à Giaever le prix Nobel de physique 1973 (avec Esaki et Josephson)–.

Le problème des vibrations (d’autant plus important sous vide qu’au contraire de l’air, le vide n’amortit pas les vibrations ...et qu’en plus le groupe de pompage en introduit de nouvelles) fut résolu, quelques dix ans plus tard, par Binnig *et al.* qui, pour isoler efficacement leur microscope, développèrent un ‘coussin’ magnétique sustentant leur platine en lévitation [Binn-81]. Dispositif perfectionné par la suite (toujours pour un fonctionnement sous vide) en deux étages, l’un d’amortissement mécanique (ressorts éliminant les vibrations basses et moyennes fréquences) et l’autre d’amortissement magnétique (amortissant les hautes fréquences), cf. Fig. D.1. A noter enfin que pour un fonctionnement AFM ou STM à l’air (ce qui n’est recommandé ni en terme de propreté de la surface, ni en terme d’oxydation), un amortissement mécanique par des billes élastomères ‘Viton’ suffit [Binn-86].

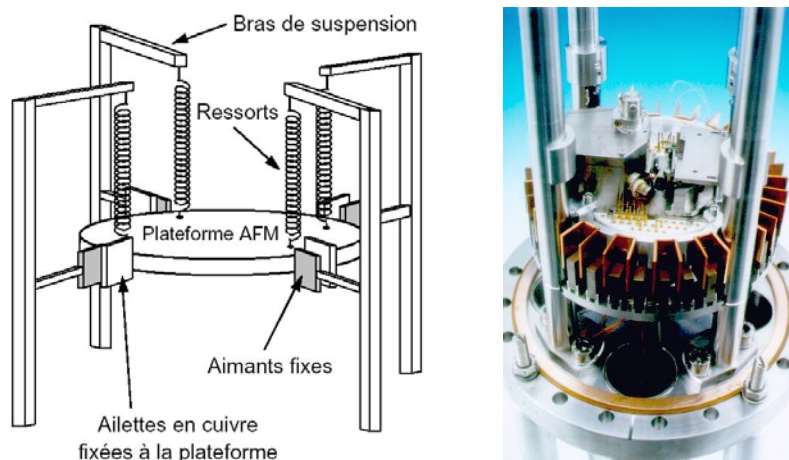


Fig. D.1. Dispositif ‘Omicron’ d’isolation des vibrations pour AFM ou STM sous vide.

- **Principe, avantages et limitations de la microscopie à effet tunnel :**

Pourvu que la distance entre deux conducteurs électroniques soit suffisamment faible (inférieure ou égale à la dizaine de nm typiquement), la mécanique quantique prévoit le passage possible d'électrons (donc d'un courant électrique de l'ordre du nA) d'un conducteur à l'autre (suivant le sens imposé par la différence de potentiel U entre les deux). Ce courant tunnel, d'intensité i , décroît exponentiellement avec la distance z les séparant. C'est ce qui fait l'excellente résolution spatiale du STM dont quasiment seul le dernier atome de la pointe métallique (en W sous vide et en Pt/Ir à l'air, métaux de transition utilisés pour leurs orbitales d localisées) interagit avec la surface (conductrice elle aussi, voire semi-conductrice cf. Fig. D.2) ce qui permet, en maintenant l'intensité tunnel i constante (grâce à une boucle de rétroaction*), donc en balayant la surface à distance z constante**, de remonter à sa topographie (via la tension de rétroaction à appliquer au piézo suivant la direction verticale) et de résoudre, par exemple, ses marches monoatomiques (première observation rapportée à l'air sur la surface (110) de l'or lequel n'est justement pas très réactif à l'air [Binn-82]).

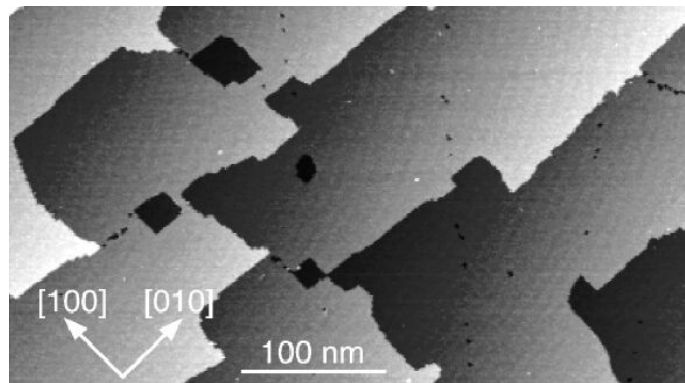


Fig. D.2. Surface de CdTe orientée (001) – à la précision du polissage mécanique du substrat près, $0,5^\circ$, soit des terrasses avoisinant la cinquantaine de nm – imagée en STM par D. Martrou ($U = -3,2$ V, $i = 0,12$ nA) après lissage sous Te à 330°C . On note l'orientation préférentielle des marches monomoléculaires suivant les directions $\langle 100 \rangle$, alors que ce sont les $\langle 110 \rangle$ sur le Si ou le GaAs ; ceci tenant à la forte ionicité de la liaison CdTe [Mart-99].

* ce qui implique une vitesse de balayage pas trop forte pour que la rétroaction ait le temps de se faire, sinon on risque d'écraser la pointe contre une aspérité de la surface.

** à intensité tunnel i constante en vérité ; tant et si bien que si l'on passe au-dessus d'une inclusion isolante, le STM va vouloir réguler en réaugmentant i et va donc écraser la pointe sur la surface...

Le STM requière donc une surface conductrice propre et homogène (une inclusion d'un matériau de conduction différente sera vue comme un relief) ; cette technique d'imagerie est donc impuissante devant bon nombre de matériaux dont les isolants...

Sur les matériaux qui s'y prêtent, le STM permet toutefois d'atteindre la résolution ultime (atomique). Il permet même d'imager, sur les semiconducteurs tels GaAs ou CdTe, le 'contraste chimique' entre cations (Ga ou Cd, qui ont des états électroniques libres) et anions (As ou Te, dont les états sont pleins) [Feen-87] ; le STM ne permet pas en ce sens de 'voir' directement la surface (hormis pour le silicium ou l'or dont tous les atomes sont identiques) mais plutôt d'imager une nappe d'isodensité électronique (ce qui peut demander une certaine expérience pour interpréter ces images).

Le STM permet enfin le déplacement d'atomes à l'échelle nanométrique [Mano-00].

- **Principe, souplesse d'utilisation et limitations de la microscopie à force atomique :**

Son principe est très analogue à celui du STM (cf. Fig. D.3) à la différence que la pointe est cette fois-ci gravée sous l'extrémité d'un microlevier ('*cantilever*') et interagit avec la surface lorsqu'elle en est approchée. Il s'agit d'interactions du type forces de van der Waals entre dipôles électrostatiques instantanés (force de London), permanents (Keesom) ou induits (Debye). Il en résulte une flexion Δz du levier, proportionnelle à la force F s'exerçant entre l'extrémité de la pointe et la surface (via la loi de Hooke : $\Delta z = F/k$ où k est la constante de raideur du levier). Dans le même temps un faisceau laser est envoyé se réfléchir sur l'extrémité du microlevier, juste derrière la pointe, faisceau enregistré après réflexion sur un photodétecteur quatre-cadrans. La position du spot laser sur le détecteur est liée à celle du laser sur le levier et donc à la force s'exerçant entre la pointe et la surface. En imposant, à tout moment, à la position du spot laser de rester au centre du détecteur (à cheval sur les quatre cadrants), c'est-à-dire en conservant une force (donc une distance z) constante entre la pointe et la surface, il devient alors possible de remonter à la topographie de cette dernière grâce à la tension de rétroaction s'appliquant au piézo corrigeant verticalement la position de l'échantillon (piézos qui dans le même temps font aussi déplacer la surface en xy sous la pointe –puisque l'ensemble pointe, laser, photodétecteur est fixe– cf. Fig. D.5).

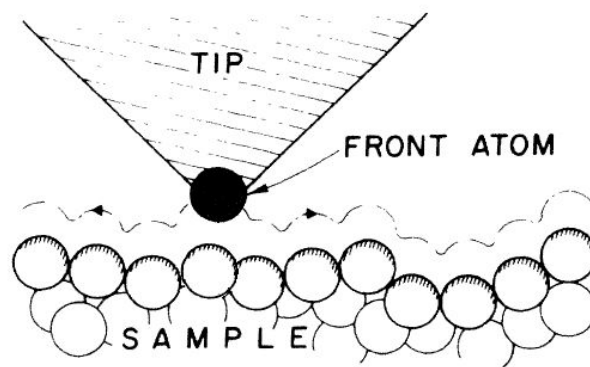


Fig. D.3. Principe d'opération de l'AFM, comme du STM, dont la pointe ('*tip*') balaye la surface : en pointillés, la trajectoire de la pointe à force constante (AFM) ou à courant constant (STM). Dans le dernier cas (AFM), pointe et surface n'ont pas à être conducteurs (d'après [Binn-86]).

Avec la diminution de la distance z pointe/surface, l'interaction est d'abord attractive (force de van der Waals de l'ordre du nN : en $-AR/(6z^2)$ où A est la constante de Hamaker, aux environs de 10^{-20} J, et R le rayon de courbure de la pointe ≈ 10 nm) pour finalement devenir répulsive (impénétrabilité des atomes), cf. Fig. D.4.

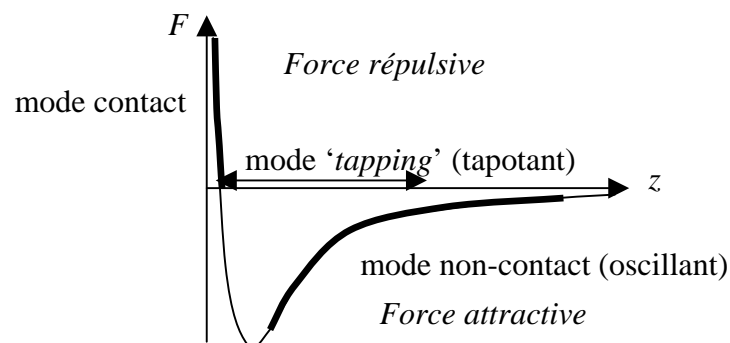


Fig. D.4. Force F d'interaction en fonction de la distance z entre l'extrémité de la pointe et la surface.

Tandis que le STM se limitait aux seuls matériaux conducteurs, l'AFM peut, de part son principe plus général, s'appliquer dans l'absolu à tous les matériaux (hormis les trop fragiles tels que ceux rencontrés en biologie). Sa sensibilité est cependant moindre que celle du STM en terme de résolution spatiale (les forces de van der Waals varient moins rapidement avec z et sont non-directionnelles) ; l'AFM ne parvient donc plus à la résolution atomique et laborieusement à celle des terrasses monomoléculaires. L'AFM est néanmoins le seul microscope de proximité à avoir une utilisation pouvant être qualifiée de routine.

Suivant la distance à laquelle l'extrémité de la pointe se trouve de la surface, il existe plusieurs modes de fonctionnement AFM qui sont, à distance z croissante (cf. Fig D.4) :

- le mode contact,
- le mode '*tapping*' (tapotant) et
- le mode non-contact (oscillant).

• Mode contact :

La pointe, amenée au contact de la surface, la balaye (au vrai sens du terme... quoique ce soit plutôt la surface qui 'balaye' la pointe cf. Fig. D.5), il ne faut donc pas que l'échantillon soit trop fragile (sous peine d'être labouré). Ce mode est d'autre part à proscrire à l'air où un ménisque d'eau se forme sous la pointe (quelques monocouches d'eau suffisent à induire une attraction capillaire parasite d'une centaine de nN). Le mode contact permet toutefois d'obtenir les meilleures résolutions (sous vide donc). Il faut pour cela un microlevier de relativement petite constante de raideur (k dans la gamme 0,1 à 0,6 N/m) très souple et donc sensible à la moindre variation de la force répulsive (de l'ordre de quelques nN). Il faut ainsi choisir un microlevier plutôt long que court et de préférence triangulaire (plus robuste aux obstacles latéraux qu'un levier longiligne).

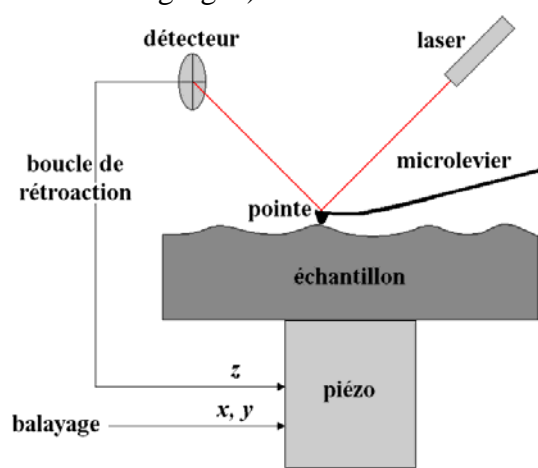


Fig. D.5. Fonctionnement de l'AFM en mode contact.

• Mode non-contact (ou oscillant) :

Le microlevier, choisi cette fois-ci rectiligne et rigide, donc court (k vers 40 N/m), est mis en vibration (entre 100 kHz et 1 MHz grâce à un piézo à sa base) à environ 5 nm au-dessus de l'échantillon, dans le régime attractif donc. A fréquence de vibration ainsi imposée, l'amplitude de vibration du microlevier (de l'ordre du nm) est fonction de la force (donc de la distance) entre la pointe et la surface. Ceci permet de remonter à la topographie de l'échantillon en enregistrant la tension de rétroaction à appliquer au piézo pour maintenir l'amplitude de vibration constante. Ce mode 'non-contact' présente l'immense intérêt de

préserver les intégrités de la pointe et de la surface (surtout si cette dernière est fragile ou s'il y a un risque de contamination par la pointe). Il est toutefois laborieux à mettre en œuvre et n'aboutit pas à une aussi bonne résolution qu'en mode contact (l'ordre de grandeur de la force maintenue constante est ici jusqu'à mille fois moindre qu'auparavant) ce qui fait qu'il est en pratique peu utilisé et qu'on lui préfère le mode '*tapping*'.

- **Mode '*tapping*' (ou tapotant) :**

C'est un compromis entre les modes oscillant et contact : le microlevier oscille toujours mais plus proche que précédemment de la surface puisqu'il la tapote ce qui permet d'améliorer la résolution par rapport au mode oscillant tout en n'endommageant pas la surface qui n'est qu'effleurée (par opposition au mode contact). Là encore l'emploi d'un microlevier rectiligne et rigide est préconisé. Ce mode d'imagerie, moins éprouvant pour la pointe et la surface que le mode contact permet aussi de s'affranchir, à l'air, de la pellicule d'eau adsorbée en surface. C'est ce qui fait de ce mode le meilleur compromis pour un AFM à l'air.

Dans la mesure toutefois où nos échantillons II-VI s'oxydent à l'air (avec formation de TeO_2 , CdTeO_3) ce qui induit *ex situ* la transition de leur morphologie de surface de bi à tridimensionnelle (avec en plus mûrissement des îlots avec le temps) [Mars-98], l'AFM sous ultra-vide et en mode contact s'est avéré nécessaire.

- **Limitations de l'AFM :**

Derrière l'universalité du principe qui fonde cette technique (les forces d'interaction pointe/surface) et sa relative simplicité de mise en œuvre, les images AFM peuvent toutefois se révéler complexe à interpréter. Il faut notamment garder en permanence à l'esprit que, contrairement au STM où l'on bénéficiait d'un réel effet de pointe (avec une décroissance exponentielle du courant tunnel avec la distance), en AFM celle-ci ne se réduit plus à son seul atome terminal : il faut dorénavant considérer tous les atomes en bout de pointe car ce sont eux qui interagissent avec la surface (en ce sens la vision des choses Fig. D.3 est quelque peu idéalisée).

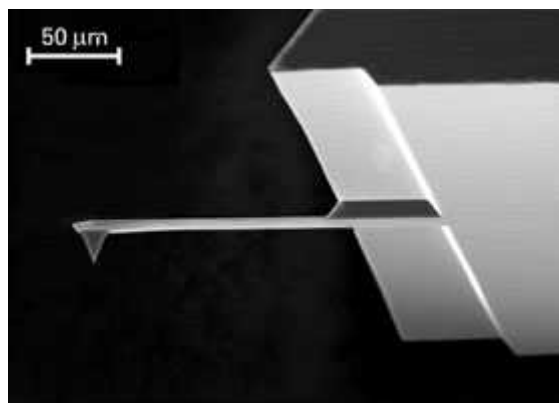


Fig. D.6. Microlevier '*MikroMasch*' en silicium.

L'image AFM à laquelle on remonte résulte en vérité de la convolution de la forme de la pointe avec la surface (pointe de rayon de courbure R n'excédant pas les 10 nm environ – R est difficilement inférieur à 4-5 nm ou quand il est annoncé comme tel par le fabricant, c'est

que le microlevier n'a pas encore été recouvert de sa couche réfléchissante—). C'est ainsi que si la densité de boîtes en surface est trop grande, la pointe ne pourra, en raison de son encombrement, passer entre deux boîtes et *sous-estimera* donc leur hauteur réelle, à l'inverse leurs dimensions latérales, seront toujours (plus ou moins) *surestimées* —et ce quelle que soit la densité—. Nous allons voir que dans le cas des dimensions typiques de nos îlots (≈ 50 nm) cette surestimation est marginale (à condition toutefois d'utiliser une très bonne pointe).

Par de simples considérations de géométrie la surestimation Δl sur la dimension latérale l d'un îlot en forme de pyramide régulière tronquée (de hauteur H et d'angle de contact θ) peut être calculée (dans le cas d'une pointe hémisphérique de rayon de courbure R , Cf. Fig. D.7) et vaut :

$$\begin{aligned}\Delta l &= 2 R \times [\sin \theta - (1 - \cos \theta) / \tan \theta] \text{ si } H \geq R \times (1 - \cos \theta) \\ &= 2 [\sqrt{H \times [2R - H]} - H / \tan \theta] \text{ si } H < R \times (1 - \cos \theta)\end{aligned}$$

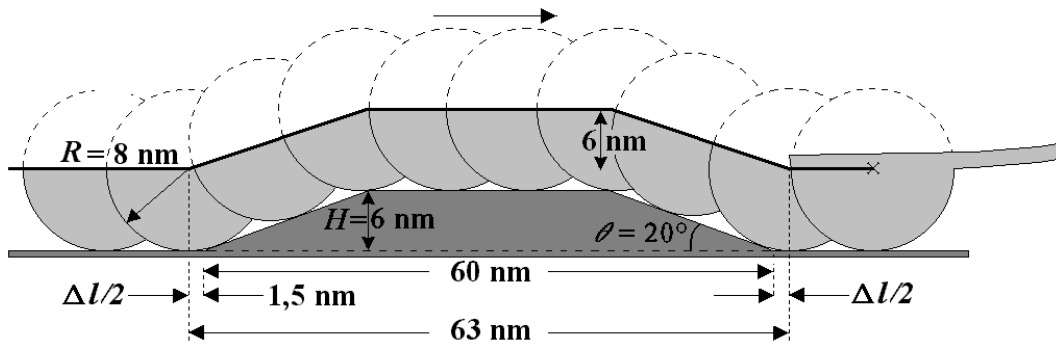


Fig. D.7. Profil AFM (en gras) auquel on remonte en balayant avec une pointe de 8 nm de rayon de courbure un îlot de 6×60 nm (d'angle de contact $\theta = 20^\circ$) ; la dimension latérale est surestimée de 5% (+ 3 nm ici), la hauteur mesurée est elle en revanche fidèle (îlot sans voisin accolé).

Au vu de la dimension de nos îlots, la cinquantaine de nm typiquement, la surestimation des dimensions latérales est donc marginale et la déconvolution de la pointe n'a pas été faite. En revanche pour des objets dont la taille (quelques nm) est inférieure à celle de la pointe (une dizaine de nm), ce n'est plus la pointe qui image l'objet mais l'objet qui image la pointe ; l'image AFM est considérablement élargie (cf. Fig. D.8).

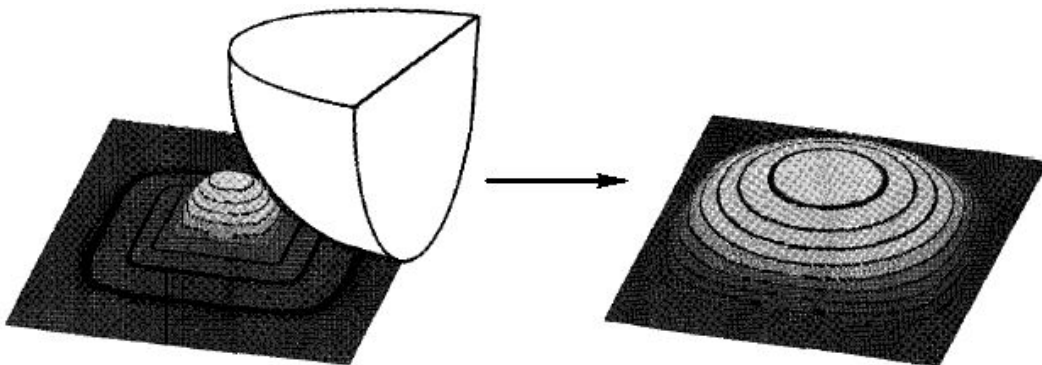


Fig. D.8. Surface balayée par la pointe (à gauche) et profil AFM correspondant (à droite) ; c'est l'îlot qui a imagé la «pointe» plutôt que le contraire... (d'après [Mark-95]).

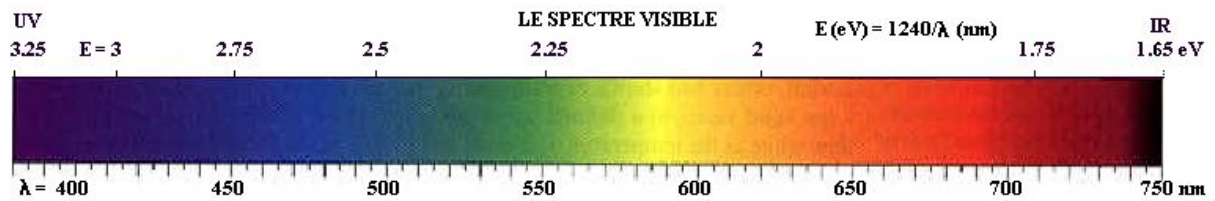
Références de l'annexe AFM

- [Binn-81] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, «*Tunneling through a controllable vacuum gap*», Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 178-180 (reçu en 1981, cf. Réf. 2 dans [Binn-82]).
- [Binn-82] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, «*Surface studies by scanning tunneling microscopy*», Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57-61.
- [Binn-83] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, «*7×7 reconstruction on Si(111) resolved in real space*», Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 120-122.
- [Binn-86] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, «*Atomic Force Microscope*», Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930-933.
- [Fenn-87] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio, J. Tersoff, A.P. Fein, «*Atom-selective imaging of the GaAs (110) surface*», Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1192-1195.
- [Mano-00] H.C. Manoharan, C.P. Lutz, D.M. Eigler, «*Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure*», Nature 403 (2000) 512-515.
- [Mark-95] P. Markiewicz, M.C. Goh, «*Simulation of atomic force microscope tip-sample/sample-tip reconstruction*» J. Vac. Sci. Technol. B 13 (1995) 1115-1118.
- [Mars-98] L. Marsal, H. Mariette, Y. Samson, J.-L. Rouvière, E. Picard, «*Nanoscale surface clustering on CdTe epilayers*» Appl.Phys.Lett.73 (1998) 2974-2976.
- [Mart-99] D. Martrou, J. Eymery, N. Magnéa, «*Equilibrium shape of steps and islands on polar II-VI semiconductor surfaces*», Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 2366-2369.
- [Youn-71] R. Young, J. Ward, F. Scire, «*Observation of metal-vacuum-metal tunneling, field emission, and the transition region*», Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 922-924.

E Annexe LASER

–‘*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*’–

• Laser	260
• Laser Argon en mode continu	261
• Laser Titane-Saphir en mode impulsionnel doublé	262



• Laser :

Même si son principe, basé sur le caractère grégaire des photons (qui sont des bosons) et la notion d'émission stimulée (que l'on doit à Einstein en 1917 cf. Fig. E.1), était finalement connu depuis assez longtemps, son invention ne remonte qu'à 1960 avec le laser rubis de Maiman (sur un brevet de Townes et Schawlow). Il consistait en un barreau de rubis monocristallin avec des impuretés de chrome, barreau injecté de lumière par un tube à éclair (pompage optique) et réémettant des bouffées de photons cohérents tant dans l'espace (faisceau directionnel) que dans le temps (faisceau monochromatique rouge à 694,3 nm en l'occurrence). Auparavant quand même, le principe du pompage optique avait été énoncé en 1949 par Kastler (ce qui lui valut le Nobel 1966) et la démonstration de l'effet laser avait été faite en 1954 pratiquement en même temps par Basov et Prokhorov en Union Soviétique et par Townes *et al.* aux Etats-Unis sur les micro-ondes avec le MASER ('*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*'), ce qui leur valut le Nobel 1964.

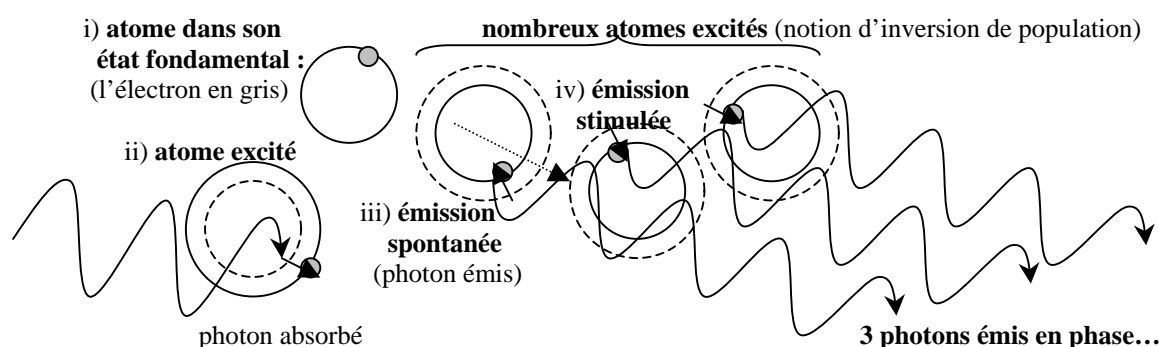


Fig. E.1. Émission spontanée/stimulée.

La même année que l'invention du laser rubis (1960), Javan *et al.* firent fonctionner le premier laser à gaz (qui était aussi le premier laser à fonctionner en continu) : l'hélium-néon émettant dans l'infra-rouge à 1,15 μm , étendu ensuite au visible à 633 nm (dans le rouge). Depuis la famille des lasers n'a cessé de s'agrandir (la liste est non exhaustive) :

- lasers solides (rubis, grenat, saphir, verres, céramiques, ...),
- lasers gazeux : à atomes neutres (hélium-néon, vapeurs de cuivre, d'or, ...),
ioniques (argon, krypton, hélium-cadmium, ...),
à gaz moléculaires (CO_2 , CO, N, ...),
- lasers à colorant (rhodamine, courmarin, ...), lasers à centres colorés (KCl, RbCl, ...),
- et, bien sûr, lasers à semiconducteurs ; les diodes lasers (à double hétérojonction telles InGaAs/InP/InGaAs ou AlGaAs/GaAs/AlGaAs) proposées dès 1963 par Alferov et Kazarinov en Union Soviétique et Kroemer aux Etats-Unis, cf. Fig. E.2, ce qui leur valut tout récemment le Nobel 2000 (quoique Kazarinov en fut bizarrement exclu alors qu'il avait aussi prédit en 1974, vingt ans avant sa réalisation, le laser à cascade quantique...).

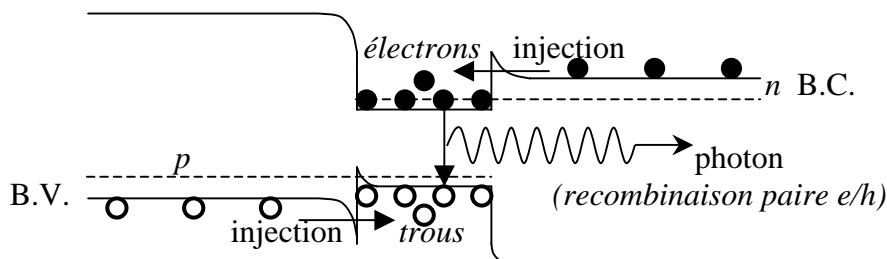


Fig. E.2. Principe de la diode laser à double hétérojonction (pompée électriquement).

• **Laser Argon en mode continu (6W, banc de macro et micro-photoluminescence) :**

Le fonctionnement du laser à gaz argon (idem pour le Krypton) a été démontré par Bridges en 1964, quatre ans après celui du laser hélium-néon. Au contraire de celui-ci, le laser argon est un laser ionique*, d'où son sigle : Ar^+ (resp. Kr^+) ; il exploite le fait qu'un atome ionisé possède un plus grand nombre de niveaux d'énergie accessibles qu'un atome neutre (ce qui va donc faire disposer d'une large 'palette de couleurs' cf. Fig. E.3).

Le diagramme schématisé des transitions d'énergie du laser Ar^+ est le suivant :

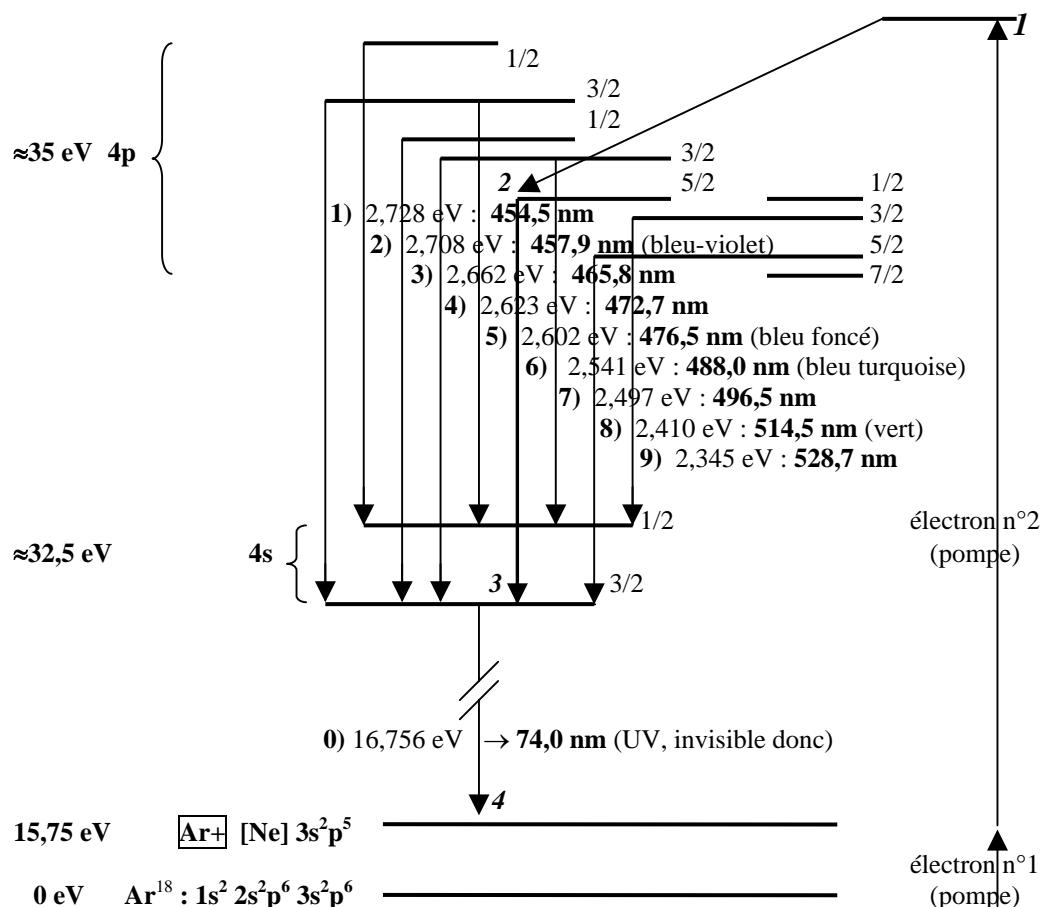


Fig. E.3. Transitions laser $4p \rightarrow 4s$ du laser Ar^+ (pompé électriquement).

Le niveau Ar^+ correspond à l'ionisation d'un atome d'argon suite à une première collision avec un électron (décharge électrique de pompe). Une seconde collision fait alors passer un de ces électrons $3p^5$ juste au-dessus des niveaux d'énergie $4p$. Cet électron relaxe très rapidement (et non radiativement) sur un des niveaux $4p$, niveau dont le temps de relaxation –certes court (de l'ordre de 10^{-8} s)– est beaucoup moins rapide que celui du niveau $4s$, ce qui permet l'inversion de population entre les niveaux $4p$ et $4s$ et donc le laser de fonctionner en mode **continu** (abrégé CW pour 'Continuous Wave'). Enfin, un prisme monté dans la cavité laser permet de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde en sortie : la verte à $514,5 \text{ nm}$, la turquoise à $488,0 \text{ nm}$ (la plus fréquemment utilisée), la bleue à $476,5 \text{ nm}$ etc.

N.B. en micro-photoluminescence (μPL), cette sélection est à parfaire par un filtre passe-bande (on devine sinon encore les autres raies laser qui pourraient être confondues avec celles des boîtes uniques si ces dernières ne variaient pas avec la température de l'échantillon).

* il en existe aussi à ions métalliques tel l'hélium-cadmium.

Réaliser un laser argon stable, de relativement grande durée de vie et de forte puissance, plusieurs Watts*, n'a pas été sans poser de nombreux problèmes technologiques qui ont été surmontés de façon remarquable. L'un d'eux était celui de l'accumulation des ions Ar^+ à la cathode. Des trous ont donc été ouverts sur les bords des disques en tungstène du tube afin de pouvoir laisser circuler le plasma, plasma confiné dans le tube par des aimants qui servent non seulement à augmenter l'efficacité de la décharge mais aussi et surtout à réduire l'abrasion des parois du tube. La température du plasma avoisine en effet les 3'000 K !**, il faut donc refroidir en permanence le tube pour dissiper cette chaleur. L'air y suffit pour les puissances inférieures au watt mais pour les lasers plus puissants (comme le notre), il faut refroidir par une circulation continue d'eau***.

* ces puissances ne s'obtiennent, à cause du faible rendement inhérent aux lasers (du % à qqes %), que grâce à des alimentations électriques puissantes*** (qui émettent à ce titre des rayons X et doivent donc être blindées... tout comme au passage le RHEED sur la MBE).

** de telles températures ne sont pas si rares ; on les rencontre au quotidien : le filament en tungstène justement ($T_f = 3'680 \text{ K}$) de la moindre lampe à incandescence atteint les 2'800 K.

*** eau + haute tension = DANGER, en plus de celui d'un faisceau laser de quelques Watts.

• **Laser 'Titane-Saphir' en mode impulsionnel doublé (banc résolu en temps) :**

Au contraire du laser argon, le 'titane-saphir' est un laser à milieu amplificateur solide : un cristal de saphir (d'alumine donc, Al_2O_3 –tout comme le rubis d'ailleurs–), dopé par des ions de titane : Ti^{3+} , d'où son abréviation correcte de **saphir:Ti**.

Son pompage n'est plus, comme pour l'argon, électrique mais optique : auparavant avec la raie verte à 514,5 nm de l' Ar^+ qui a depuis avantageusement été remplacé par le laser **YAG:Nd*** doublé en fréquence (532 nm = $\frac{1}{2} \times 1'064 \text{ nm}$), lui-même pompé par un réseau de **diodes lasers** (délivrant pas moins de cinq watts), elles-mêmes pompées électriquement !

L'immense avantage du laser saphir:Ti est son accordabilité entre 670 (1,85 eV) et 1'070 nm (1,16 eV) ; la sélection s'opérant en accordant la cavité laser grâce à un filtre de Lyot et un Fabry-Pérot. Dans la pratique λ est choisie dans le rouge vers 780 nm (i.e. 1,59 eV).

En mode impulsionnel, le laser délivre une impulsion toutes les 13 ns ; ce taux de répétition de 76 MHz correspond à un aller-retour dans la cavité laser longue d'environ deux mètres ($3 \cdot 10^8 / 2^2 = 75 \cdot 10^6$). Un cristal doubleur KDP** permet ensuite de récupérer des photons d'énergie suffisante pour exciter nos matériaux dans leurs barrières : à environ 3,2 eV donc (N.B. pour les nitrures, il faut même tripler l'énergie du saphir:Ti).

* grenat d'yttrium et d'aluminium ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopé au néodyme (Nd^{3+}).

** phosphate dihydrogéné de potassium, cristal non centro-symétrique (-42m) au sein duquel deux photons d'énergie E se couplent pour n'en donner plus qu'un d'énergie $2E$!

N.B. Cet effet non linéaire de l'optique ondulatoire qu'est la génération de seconde harmonique, n'a pu être observé que grâce à l'invention du laser.

GLOSSAIRE

AFM (*'Atomic Force Microscopy'*) : microscopie à force atomique.

ALE (*'Atomic Layer Epitaxy'*) : épitaxie par jets moléculaires alternés.

FvdM (mode de croissance Frank-van der Merwe) : couche épitaxiée bidimensionnelle.

MBE (*'Molecular Beam Epitaxy'*) : épitaxie par jets moléculaires.

ML (*'Monomolecular Layer'*) : monocouche moléculaire (MC), 'atomique' dans le cas des éléments du groupe IV.

PL : photoluminescence (fluorescence diraient les biologistes).

QD (*'Quantum Dot'*) : boîte quantique.

QW (*'Quantum Well'*) : puits quantique.

RHEED (*'Reflection High-Energy Electron Diffraction'*) : diffraction d'électrons haute-énergie en incidence rasante.

SK (mode de croissance Stranski-Krastanow) : couche épitaxiée d'abord bi puis tridimensionnelle sur sa couche de mouillage.

TEM (*'Transmission Electron Microscopy'*) : microscopie à transmission d'électrons.

TRPL (*'Time Resolved Photoluminescence'*) : PL résolue en temps.

UHV (*'Ultra-High Vacuum'*) : ultra-vide requis pour la MBE par exemple.

VW (mode de croissance Volmer-Weber) : couche épitaxiée d'emblée tridimensionnelle.

XRD (*'X-Ray Diffraction'*) : diffraction des rayons X.

Symboles & Définitions

a : paramètre de maille d'un matériau cubique (en Å, 10^{-10} m, unité bien pratique à laquelle il est cependant recommandé de préférer le nm 10^{-9} m ou le pm 10^{-12} m). Ce n'est pas la même convention qui a été retenue pour un matériau hexagonal : $a_{\text{hexag.}} \approx a/\sqrt{2}$, auquel cas $a_{\text{hexag.}}$ se confond, dans un plan (0001), avec la norme du vecteur déplacement b , dit de Burgers, tandis que, dans la famille de plans cubiques {001}, on a $b = a/\sqrt{2}$ (cf. définition ci-dessous de b).

a (en nm) : grand axe des îlots SK.

A (Ø dim.) : coefficient dont l'écart à 1 quantifie l'anisotropie des propriétés élastiques (cf. annexe élasticité).

α (Ø dim.) : proportion de l'énergie élastique relaxée par la création de faces libres sur lesquelles la couche contrainte a pu quasiment retrouver son paramètre de maille.

b (en Å) : vecteur déplacement de Burgers d'une dislocation. L'énergie d'une dislocation variant en b^2 , b sera le plus petit possible (principe de moindre action...) ; dans un plan cubique face centrée (001), la distance minimale entre atomes valant $a/\sqrt{2}$, on a donc b égal à $\frac{1}{2}a\langle 110 \rangle$.

b (en nm) : petit axe des îlots SK.

B (en GPa, 10^9 N/m²) : module d'élasticité d'un matériau soumis à une contrainte hydrostatique (comme dans l'air, sous l'eau ou sous une enclume diamant).

C_{ij} (en GPa, 10^9 N/m²) : coefficients élastiques du tenseur des rigidités (2 coeff. indépendants pour un matériau cubique élastiquement isotrope –par exemple : W–, 3 pour un anisotrope –le cas de la plupart des métaux et semi-conducteurs– et 5 pour un hexagonal).

N.B. Il arrive de retrouver dans certaines publications, la barye –héritée de l'ancien système CGS (cm, g, s)– ; elle vaut 1 dyne/cm², soit 0,1 Pa.

d (en nm) : distance entre dislocations de désaccord, d_0 étant la distance minimale (telle que toute la contrainte soit relaxée plastiquement).

d (en nm) : diamètre des îlots ; $d = \sqrt[3]{ab}$ où a et b sont les grand et petit axes.

D (en cm) : diamètre du creuset de la cellule à effusion et, dans un contexte tout différent, densité des boîtes quantiques.

δ (Ø dim.) : accommodation plastique de la déformation $\Delta a/a$ de la couche épitaxiée. On a $\delta = |\Delta a/a| - |\varepsilon_{||}| = |\Delta a/a - \varepsilon_{||}|$ via $|\Delta a/a| = |\varepsilon_{||}| + \delta$ avec $|\Delta a/a|$ et $|\varepsilon_{||}|$ de même signe.

$\Delta a/a$ (Ø dim.) : (dés)accord de paramètre de maille entre le substrat (a_s) et la couche (a au repos) : $\Delta a/a = (a_s - a)/a$. Une valeur négative de $\Delta a/a$ (n'excédant toutefois pas plusieurs %) indique que la couche épitaxiée sera comprimée dans son plan pour adopter le paramètre de maille, plus petit en l'occurrence, du substrat.

$\Delta\gamma$ (J/m², meV/Å²) : surcoût en énergie de surface à développer des facettes.

E (en J et eV, voire meV par commodité) : énergie.

ε (Ø dim.) : déformation élastique de la couche épitaxiée de paramètre de maille a au repos, $a_{//}$ et a_{\perp} lorsqu'elle est contrainte respectivement dans son plan et perpendiculairement à celui-ci. On distingue donc la déformation dans le plan de la couche, $\varepsilon_{//} = (a_{//} - a)/a$ (égal au désaccord de maille $\Delta a/a$ tant que la couche est totalement contrainte i.e. non relaxée), de la déformation perpendiculairement à ce plan, $\varepsilon_{\perp} = (a_{\perp} - a)/a$.

N.B. Si la couche est comprimée dans son plan, $\varepsilon_{//} < 0$, elle est alors étirée perpendiculairement : $\varepsilon_{\perp} > 0$.

Φ (nombre d'atomes par seconde et par m²) : flux provenant des cellules à effusion. A l'air toute surface est bombardée par un flux d'environ 3×10^{19} molécules par s et par cm².

\mathbf{g} (en nm⁻¹) : vecteur du réseau réciproque.

γ (en J/m²) : énergie de surface (en meV/Å² par commodité). Elle dépend de l'état de contrainte et de la reconstruction associée à l'orientation cristalline et aux conditions de croissance.

h (en J×s), constante de Planck : $6,6260755(40) \times 10^{-34}$ J×s ($\ll 1$). Via la constante d'Einstein, $c = 299'792'458$ m/s ($\gg 1$), on relie l'énergie E à la longueur d'onde λ via $E = h\nu = hc/\lambda$. D'où E_{photon} (en eV) $\approx 1'239,84 / \lambda$ (en nm)
i.e. $dE / d\lambda = -1'239,84 / \lambda^2$

Attention : la conversion 'I(λ) acquise' en 'I(E) tracée' n'est pas triviale : expérimentalement on acquiert une intensité I(λ) (en coups sur la CCD) ; l'intensité intégrée A vaut donc :

$$\begin{aligned} A &= \int_{\lambda: \text{UV}}^{\text{IR}} I(\lambda) d\lambda \\ A &= \int_{E: \text{IR}}^{\text{UV}} I(\lambda) \lambda^2 dE / 1'239,84 = \int_{\text{IR}}^{\text{UV}} I(E) dE \\ \text{où } I(E) &= \lambda^2 \cdot I(\lambda) / 1'239,84 \end{aligned}$$

soit un facteur correctif en λ^2 pour passer de I(λ) à I(E)...

Cette correction est toutefois négligeable sur une plage restreinte en longueur d'onde

N.B. on repasse de I(E) à I(λ) via $E^2 \cdot I(E) / 1'239,84 = E^2 \lambda^2 \cdot I(\lambda) / 1'239,84^2 = I(\lambda)$ CQFD.

h (en nm) : épaisseur nominale déposée.

$\{hkl\}$: famille de plans cristallographiques d'indices de Miller h , k et l .

(hkl) : plan cristallin d'indices h , k , l .

$\langle hkl \rangle$: famille de directions cristallographiques d'indices h , k , l .

$[hkl]$: direction h , k , l .

H (en nm) : hauteur d'un îlot.

I (Ø dim.) : facteur de forme de l'îlot : $I = H/\sqrt{ab}$ où a et b sont respectivement les grand et petit axes de l'îlot et H sa hauteur.

k (en J/K), constante de Boltzmann : $1,380'658(12) \times 10^{-23}$ J/K (rapport de la constante R des gaz parfaits sur la constante N d'Avogadro : $6,023 \times 10^{23}$), $k \approx 8,61739 \times 10^{-2}$ meV/K (bien utile pour remonter aux énergies d'activation).

\mathbf{k} (en nm^{-1}) : vecteur d'onde, de norme $k = 2\pi/\lambda$.

K (Ø dim.) : nombre de Knudsen : rapport du libre parcours moyen L sur l'ouverture D de la cellule à effusion, pour $K > 0,3$ le régime est moléculaire (sinon, $K < 10^{-2}$, il est visqueux).

L (en m) : libre parcours moyen (distance moyenne entre deux chocs) des atomes (Cd) ou des molécules (Te_2) provenant d'une cellule à effusion. Dans l'air il n'est que d'environ 100 nm, soit 10 millions de collisions par m ! d'où, malgré une grande vitesse instantanée des molécules d'air (env. 450 m/s, soit 5 milliards de collisions par seconde), un certain temps pour qu'un parfum diffuse dans une pièce (il s'agit bien d'un transport diffusif de matière et non balistique comme sous vide).

λ (en nm) : longueur d'onde.

M (en GPa, 10^9 N/m^2) : module d'Young '2D' c'est-à-dire d'une couche soumise à une contrainte biaxiale σ (en GPa par commodité).

μ (en GPa, 10^9 N/m^2) : module de cisaillement. Avec le module d'Young Y et le coefficient de Poisson ν , μ constitue le troisième coefficient élastique indépendant d'un matériau cubique anisotrope élastiquement.

ν (Ø dim.) : coefficient de Poisson sous contrainte uniaxiale. Il donne la correspondance entre la déformation $\varepsilon_{//}$ suivant l'axe de la contrainte et la déformation ε_{\perp} dans les deux directions perpendiculaires via : $\varepsilon_{\perp} = -\nu\varepsilon_{//}$ (où ν est de l'ordre du tiers). On remarque que $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} sont de signe opposé ; c'est l'effet Poisson (ou de l'élastique qui se rétrécit quand on l'étire).

ρ (Ø dim.) : coefficient de Poisson sous contrainte biaxiale. Il donne la correspondance entre la déformation $\varepsilon_{//}$ suivant l'axe de la contrainte et la déformation ε_{\perp} dans les deux directions perpendiculaires via : $\varepsilon_{\perp} = -2\nu/(1-\nu)\varepsilon_{//}$ et comme ν vaut autour de $1/3$, on a $\varepsilon_{\perp} \approx -\varepsilon_{//}$.

P (en N/m^2 i.e. Pascal) : pression. Rappel : 1 atmosphère vaut, au niveau de la mer, $101'325 \text{ Pa}$, soit environ 1 bar (10^5 Pa) ce qui fait quelques 3×10^{19} molécules par cm^3 . Une unité plus couramment utilisée en ultravide (quoiqu'elle ne devrait plus l'être) est le Torr, en l'honneur des fameux 760 mm de la colonne de mercure de Torricelli : $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$ ou mm/Hg , soit $1 \text{ Torr} \approx 133 \text{ Pa} = 1,33 \text{ mbar}$ i.e. un ultra-vide de 10^{-11} Torr (env. 10^{-11} mbar ou 10^{-9} Pa ,) correspond encore à environ 350'000 molécules par cm^3 (ce qui fait quand même 14 ordres de grandeur de différence avec l'atmosphère !).

S_{ij} (en GPa^{-1}) : coefficients élastiques du tenseur des souplesses, inverse de celui des rigidités $[C_{ij}]$.

σ (en GPa, 10^9 N/m^2) : contrainte élastique pouvant être uniaxiale (1D), biaxiale (2D) ou hydrostatique (3D), reliée par la loi de Hooke à la déformation $\varepsilon_{//}$ suivant la direction dans laquelle s'exerce la contrainte par, respectivement, les modules d'Young uniaxial Y ($\sigma_{\text{uni}} = Y\varepsilon_{//}$), biaxial M ($\sigma_{\text{bi}} = M\varepsilon_{//}$) et hydrostatique B .

T (en K) : température. L'usage veut qu'en croissance, où les températures sont élevées, on emploie les degrés Celsius (dont on doit à Hooke, toujours, le choix vers 1665 du 0°C au point fixe de congélation de l'eau) et qu'en optique, où elles peuvent être très basses, on emploie les Kelvins (K). Si une différence d'un Kelvin vaut bien un degré Celsius (contrairement d'ailleurs à l'échelle Fahrenheit où 1°C=1,8°F*) en prendre l'inverse comme par exemple dans $e^{-E_a/kT}$ nécessite de considérer l'échelle absolue des Kelvins (introduite en 1848 par Lord... Kelvin). Quant au 'zéro absolu' justement, pressenti par Amontons et Lambert au XVIII^{ème} siècle, 0 K = -273,15°C, en prendre le logarithme ou l'inverse (comme dans le tracé d'Arrhénius) le repousse judicieusement, puisqu'inaccessible, à l'infini... (on peut faire de même pour l'âge de l'Univers, auquel cas la question de l'avant ne se pose plus...).

* Fahrenheit qui eut toutefois le mérite de vouloir fixer l'origine de son échelle à la température la plus basse qui pouvait être atteinte à l'époque (vers 1720) : un mélange d'eau, de glace et de sel à... -18°C !

τ (en ps, 10^{-12} s) : temps de déclin de la photoluminescence ; c'est-à-dire durée de vie caractéristique de la recombinaison excitonique.

Θ (en MC) : quantité nominale de matière déposée (en monocouches moléculaires, MC).

Y (en GPa, 10^9 N/m²) : module d'Young sous contrainte uniaxiale σ_{uni} appliquée à un matériau élastique –c'est-à-dire dont la déformation suivant l'axe de la contrainte, $\varepsilon_{//}$, est proportionnelle à la contrainte appliquée– : $\varepsilon_{//} = \sigma_{uni}/Y$ (loi de Hooke). Y quantifie donc la rigidité du matériau. N.B. Y dépend de la direction cristalline suivant laquelle la contrainte est appliquée ($Y_{<001>} < Y_{<111>}$ par exemple).

V (en MC/s, voire Å/s ou µm/h) : vitesse de croissance ou de désorption à laquelle on remonte grâce aux oscillations RHEED.

X : paire électron-trou ou 'exciton'.

Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI (puits et boîtes) et étude de leurs propriétés optiques

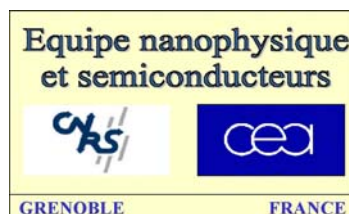
Ce travail présente un modèle de croissance hétéroépitaxiale à l'équilibre mettant en évidence les principaux paramètres qui gouvernent la relaxation des contraintes. Le mode effectif de croissance résulte de la compétition entre la relaxation plastique (dislocations à l'interface) et l'élastique (îlots en surface). Dans les semiconducteurs II-VI, le faible coût en énergie à former des dislocations favorise la relaxation plastique. Nous avons par conséquent développé une procédure de croissance qui court-circuite la relaxation plastique (grâce à l'abaissement du coût en énergie de surface pour créer des facettes) et induit donc la formation de boîtes quantiques CdTe sur Zn(Mg)Te. Celles-ci sont étudiées en diffraction d'électrons en incidence rasante, microscopie à force atomique et, une fois encapsulées, spectroscopie optique. L'incorporation de magnésium dans les barrières améliore les propriétés optiques tant des boîtes que des puits grâce à un meilleur confinement des trous.

Mots clefs : semiconducteurs II-VI, épitaxie par jets moléculaires, relaxation des contraintes, puits quantiques, boîtes quantiques, spectroscopie optique.

Semiconductor quantum dot formation mechanisms, application to II-VI nanostructures (quantum wells and dots) and study of their optical properties

This work presents a model for heteroepitaxial growth at equilibrium which shows the main parameters that govern strain relaxation in thin films. The effective growth mode results from the competition between plastic relaxation (with formation of dislocations at the interface) and elastic relaxation (with formation of islands on the surface). In II-VI semiconductors, the low cost in energy for forming dislocations favors plastic relaxation. A growth procedure was therefore developed that short-circuits the plastic relaxation by lowering the cost in surface energy for creating facets. This induces the formation of II-VI quantum dots, namely of CdTe on Zn(Mg)Te. These dots are studied in situ by high energy electron diffraction, atomic force microscopy and, after capping, by optical spectroscopy. Incorporation of magnesium into the barriers improves the optical properties of both quantum wells and quantum dots due to a better hole confinement.

Keywords : II-VI semiconductors, molecular beam epitaxy, strain relaxation, quantum wells, quantum dots, optical spectroscopy.



**Equipe mixte CEA-CNRS «*Nanophysique et Semiconducteurs*»
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
CEA-Grenoble, 17 avenue des Martyrs, 38054 GRENOBLE**